NEUE LEWISSAURE CARBONYLVERBINDUNGEN VON ÜBERGANGSMETALLEN: SYNTHESE UND ANWENDUNG IN DER PRÄPARATIVEN METALLORGANISCHEN CHEMIE

Klaus Schloter

1979

NEUE LEWISSAURE CARBONYLVERBINDUNGEN VON ÜBERGANGSMETALLEN: SYNTHESE UND ANWENDUNG IN DER PRÄPARATIVEN METALLORGANISCHEN CHEMIE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Klaus Schloter

aus

Baden-Baden

1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 10. 12. 1979

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1976 bis Juni 1979 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem Lehrer

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

danke ich herzlich für zahlreiche Anregungen, seine ständige Unterstützung mit Rat und Tat und sein stetiges Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Den Herren Dipl. Chem. K. Sünkel und cand. rer. nat. F. von Trentini danke ich für präparative Mitarbeit im Rahmen des anorganischen Fortgeschrittenenpraktikums.

Zu besonderem Dank bin ich meiner Chemotechnikerin, Fräulein P. Weber verpflichtet, die mit unermüdlichem Eifer und experimentellem Geschick einen wesentlichen Beitrag zu der vorliegenden Arbeit geleistet hat.

meiner lieben Frau

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis 1

Verzeichnis der Tabellen 5

Verzeichnis der Abbildungen 6

Abkürzungen 7

A. Vorwort 8

B. Neue lewissaure Carbonylverbindungen von Übergangsmetallen: Synthese 10

1. Einleitung 10

2. Literaturübersicht 13

3. Hydrid-Abstraktion aus Übergangsmetallcarbonylhydriden mit $(C_6H_5)_3C^+X^-$ (X = BF_4, PF_6) 17

3.1. Vorbemerkung 17

3.2. Literaturübersicht 18

3.3. Carbonylkomplexe mit lewissaurem Zentralatom 19

3.3.1. Darstellung 19

3.3.1.1. $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MX$ (M = Mo, W; X = BF_4, PF_6) 19

3.3.1.2. $(\eta^5\text{-}C_9H_7)(OC)_3WBF_4$ 20

3.3.1.3. $(OC)_5ReBF_4$ 20

3.3.2. Chemische und physikalische Eigenschaften 21

3.3.2.1. Allgemeine Reaktivität 21

3.3.2.2. ^1H-NMR-Daten 23

3.3.2.3. IR-Daten 24

Einfach koordiniertes BF_4^- 25

Einfach koordiniertes PF_6^- 31

4. Methoxid-Abstraktion aus Übergangsmetallcarbonylmethoxymethylverbindungen mit $[(CH_3)_3Si]O_3SCF_3$ ... 33

4.1. Vorbemerkung 33

4.2. Literaturübersicht 36

4.3. Carbonylkomplexe mit lewissaurem CH_2-Liganden: $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2]O_3SCF_3$ 40

4.3.1. Darstellung 40

4.3.2. Chemische und physikalische Eigenschaften 40

4.3.2.1. Allgemeine Reaktivität 40

4.3.2.2. Charakterisierung der Zersetzungsprodukte 43

Einfach koordiniertes $CF_3SO_3^-$ 44

C. Neue lewissaure Carbonylverbindungen von Übergangsmetallen: Anwendung in der präparativen metallorganischen Chemie 48

1. Einleitung 48

2. Literaturübersicht 50

3. Präparative Anwendungen von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MX$ (M = Mo, W; X = BF_4, PF_6) 52

3.1. Vorbemerkung 52

3.2. Literaturübersicht 53

3.3. Synthese kationischer Carbonylkomplexe: Nukleophile Substitution von X^- in $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MX$ durch Neutralliganden Y (M = Mo, W; X = BF_4, PF_6).. 53

3.3.1. Y = Kohlenmonoxid: $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4Mo]^+BF_4^-$
Y = Ethylen: $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_2H_4)]^+BF_4^-$ 53

3.3.1.1. Darstellung 53

3.3.1.2. Chemische und physikalische Eigenschaften 54

3.3.2. Y = Phosphin: $\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo[P(C_6H_5)_3]\}^+BF_4^-$
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(PCl_3)]^+BF_4^-$ 55

3.3.2.1. Darstellung 55

3.3.2.2. Chemische und physikalische Eigenschaften 56

3.3.3. Y = Diphenylacetylen:
$\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)Mo[C_2(C_6H_5)_2]_2\}^+BF_4^-$
$\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)W[C_2(C_6H_5)_2]_2\}^+BF_4^-$ 56

3.3.3.1. Darstellung 56

3.3.3.2. Chemische und physikalische Eigenschaften 60

3.3.4. Y = Acetonitril: $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(CH_3CN)]^+BF_4^-$
Y = Aceton: $\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo[(CH_3)_2CO]\}^+BF_4^-$ 61

3.3.4.1. Darstellung 61

3.3.4.2. Chemische und physikalische Eigenschaften 62

3.3.5. Y = Methylenchlorid:
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(CH_2Cl_2)]^+PF_6^-$
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W(CH_2Cl_2)]^+PF_6^-$ 63

3.3.5.1. Darstellung 63

3.3.5.2. Chemische und physikalische Eigenschaften 65

3.3.6. Y = Wasser: $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(H_2O)]^+BF_4^-$ 66

3.3.6.1. Darstellung 66

3.3.6.2. Chemische und physikalische Eigenschaften 67

Doppelt koordiniertes BF_4^- 70

3.3.6.3. Spezielle Reaktionen
Entstehung und Eigenschaften des Clusters
$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Mo]_3O\}^+BF_4^-$ 75

3.3.7. Y = cyclischer Ether:
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_2H_4O)]^+BF_4^-$
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_3H_6O)]^+BF_4^-$
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_4H_8O)]^+BF_4^-$
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_4H_8O_2)]^+BF_4^-$
$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2C_4H_8O_2\}^{2+}(BF_4^-)_2$ 80

3.3.7.1. Darstellung 80

3.3.7.2. Chemische und physikalische Eigenschaften 82

3.3.7.3. Spezielle Reaktionen
Ringöffnung gespannter, cyclischer Ether 84

3.3.8. Y = $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MH$ (M = Mo, W): $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2H\}^+X^-$ $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W]_2H\}^+X^-$ (X = BF_4, PF_6) $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(OC)_6MoW]H\}^+BF_4^-$ Y = $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoCH_3$: $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2CH_3\}^+BF_4^-$ 88

3.3.8.1. Darstellung 88

3.3.8.2. Chemische und physikalische Eigenschaften 90

4. Präparative Anwendungen von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2]O_3SCF_3$ 97

4.1. Vorbemerkung 97

4.2. Literaturübersicht 98

4.3. Nukleophile Addition von $N(C_2H_5)_3$ am CH_2-Ligand in $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2]O_3SCF_3$: $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2N(C_2H_5)_3]^+O_3SCF_3^-$ 98

4.3.1. Darstellung 98

4.3.2. Chemische und physikalische Eigenschaften 99

D. Experimenteller Teil 101

1. Vorbemerkung 101

1.1. Arbeitsmethodik 101

1.2. Ausgangsmaterialien 101

1.3. Physikalische Messungen 102

1.4. Elementaranalysen 103

2. Darstellung der Verbindungen 1 bis 31 103

3. Cyclisierung von Oxiran mit Aceton zu 2.2-Dimethyl-1.3-Dioxolan Katalysator: $\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo[(CH_3)_2CO]\}BF_4$ 16 115

E. Zusammenfassung 117

Literaturverzeichnis 121

Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1: ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 1 - 4, 9 und einiger Vergleichsverbindungen 23

Tab. 2: ν(CO)-Daten der Verbindungen 1 - 5, 9 und einiger Vergleichsverbindungen 24

Tab. 3: $\nu(^{11}BF)$-Daten der Verbindungen 1, 2, 4, 5 und einiger Vergleichsverbindungen 28

Tab. 4: ^{1}H-NMR-Daten von Zersetzungsprodukten der Verbindung 8 43

Tab. 5: ν(SO)- und ν(CF)-Daten der Verbindung 9 und einiger Vergleichsverbindungen 47

Tab. 6: ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 6, 7 und 10 - 16 58

Tab. 7: IR-Daten der Verbindungen 6, 7 und 10 - 16 59

Tab. 8: $\delta_{C_5\underline{H}_5}$-Daten der Verbindungen 19, 21 - 25, 27 - 31 . 71

Tab. 9: ν(CO)-Daten der Verbindungen 18 - 31 72

Tab. 10: $\nu(^{11}BF)$-Daten der Verbindung 19 und einiger Vergleichsverbindungen 73

Tab. 11: $\delta_{C\underline{H}_2}$-Daten freier und koordinierter cyclischer Ether 83

Tab. 12: ^{1}H-NMR- und IR-Vergleichsdaten aus der Literatur .. 100

Tab. 13: Analysendaten der Verbindungen 1 - 31 116

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1: IR-Spektrum von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ ($\underline{1}$)
im Bereich 1250 - 650 cm^{-1} 29

Abb. 2: IR-Spektrum von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoPF_6$ ($\underline{3}$)
im Bereich 1000 - 400 cm^{-1} 32

Abb. 3: IR-Spektrum von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WO_3SCF_3$ ($\underline{9}$)
im Bereich 1500 - 900 cm^{-1} 45

Abb. 4: IR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(H_2O)]^+BF_4^-$ ($\underline{\underline{19}}$)
im Bereich 1300 - 700 cm^{-1} 74

Abb. 5: Struktur des Clusters $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Mo]_3O\}^+$ ($\underline{\underline{21}}$)
(Draufsicht) 78

Abb. 6: Struktur des Clusters $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Mo]_3O\}^+$ ($\underline{\underline{21}}$)
(Seitenansicht) 79

Abb. 7: IR-Spektrum von
a. 1.4-Dioxan $C_4H_8O_2$
b. $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_4H_8O_2)]^+BF_4^-$ ($\underline{\underline{25}}$)
c. $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2C_4H_8O_2\}^{2+}(BF_4^-)_2$ ($\underline{\underline{26}}$)
im Bereich 920 - 770 cm^{-1} 84

Abkürzungen

as	Index: asymmetrisch
B, B^-	(anionischer) lewisbasischer Ligand oder Gruppe
br	breit (NMR, IR)
dppe	1.2-Bis(diphenylphosphino)ethan
en	Ethylendiamin
Fp	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe$
Hal	Halogen
L, L'	Ligand
L^x	ungesättigter Ligand
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m	Index: beliebige Zahl
m	Multiplett (NMR)
M, M'	Übergangsmetall
MO	Molekülorbital
Mp	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo$
n	beliebige Zahl
q	Quartett (NMR)
qi	Quintett (NMR)
R, R'	organischer Rest
s	Index: symmetrisch
s	Singlett (NMR)
S, S^+	(kationische) Lewissäure
Schmp.	Schmelzpunkt
sh	Schulter (IR)
t	Triplett (NMR)
X, X^-	anionische Gruppe oder Anion (meistens BF_4^-, PF_6^-)
Y, Y'	neutraler Ligand, Donor, Nukleophil
Z	nichtmetallisches Element

A. Vorwort

Anionische Übergangsmetallcarbonyle[1], sowie die daraus durch Protonierung bzw. Alkylierung zugänglichen Hydrido-[2] bzw. Alkylcarbonylkomplexe[3], sind schon seit langem bekannt. Diese "klassischen" Verbindungen werden heute häufig als "Ausgangssubstanzen" in der präparativen metallorganischen Chemie eingesetzt; sie sind zu unentbehrlichen "Synthesebausteinen" geworden.

Kationische bzw. "kationoide" Carbonylkomplexe[4] erlangten vor allem in neuerer Zeit zunehmende Bedeutung, nicht zuletzt wegen ihrer Verwendung als Katalysatoren für technisch wichtige Prozesse, wie z.B. die Hydrierung, Oligomerisation, Polymerisation, Cyclisierung und Metathese ungesättigter Kohlenwasserstoffe[5-8]. Der nukleophile Angriff an Liganden in kationischen Komplexen, wie z.B. an CO[9-11] und Olefine[12-14], ist ein bedeutendes Reaktionsprinzip.

Die wichtigsten, bis jetzt bekannt gewordenen Kationsynthesen beruhen im Grund auf der Reaktion geeigneter Lewissäuren mit nukleophilen, an Neutralkomplexe gebundenen Liganden*. Dabei wird zumindest ein Teil der Acidität des sauren Reagenz auf die Koordinationsverbindung übertragen. Allen diesen Herstellungsverfahren ist gemeinsam, daß sie sich nur zur Synthese ganz spezieller Kationkomplexe eignen (vgl. Teil C/2, Seite 50).

---

*Der oft zu beobachtende lewissaure Angriff am basischen Zentralatom einer Übergangsmetallverbindung[15,16] interessiert in diesem Zusammenhang nur am Rande.

Leicht zugängliche, lagerfähige "Ausgangssubstanzen" $[L_nM]X$, die mit beliebigen Liganden Y zu kationischen Koordinationsverbindungen $[L_nMY]^+$ abreagieren [vgl. (1)], sind bisher kaum bekannt.

$$[L_nM]X + Y \longrightarrow [L_nMY]^+ + X^- \qquad (1)$$

Da Kationkomplexe $[L_nMY]^+$ elektrophile Eigenschaften besitzen und der eingetretene σ-Donor Y ein mehr oder weniger starkes Nukleophil darstellt, muß es sich bei dem möglichst universell einsetzbaren "Synthesebaustein" $[L_nM]X$ um einen Komplex mit möglichst stark ausgeprägter Elektrophilie handeln; die Frage nach seiner Herstellung ist daher identisch mit dem Problem der Synthese einer starken metallorganischen Lewissäure.

B. Neue lewissaure Carbonylverbindungen von Übergangsmetallen: Synthese

1. Einleitung

Die Synthese einer starken metallorganischen Lewissäure ist nur in einem Medium möglich, das von Nukleophilen aller Art völlig frei ist. Darin liegen die eigentlichen Schwierigkeiten bei der Ausarbeitung geeigneter Reaktionswege. Soll die Synthese gelingen, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Die verwendeten Lösungsmittel dürfen keine "Ligandeigenschaften" besitzen. Es kommen daher nur gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Methylenchlorid in Frage (bei einigen in der Literatur erwähnten CH_2Cl_2-Komplexen[17-20] handelt es sich lediglich um postulierte, nicht um wirklich isolierte und charakterisierte Spezies).
2. Die bei der Synthese eingesetzten Lewissäuren müssen in dem betreffenden Lösungsmittel gut löslich sein.
3. Die Reaktionsmedien (Lösungsmittel, Schutzgas) sind sehr sorgfältig von allen nukleophilen Verunreinigungen (vor allem H_2O) zu befreien. Es werden relativ aufwendige Maßnahmen zur Trocknung erforderlich (vgl. Teil D/1.1., Seite 101).

Die Übertragung der Lewisacidität von dem eingesetzten sauren Agens auf eine Koordinationsverbindung kann auf zwei ver-

schiedenen Wegen erfolgen*:

1. Abstraktion eines anionischen Liganden B^- aus einem geeigneten Übergangsmetallkomplex $L_nM\text{-}B$ durch eine neutrale bzw. kationische Lewissäure S bzw. S^+ [vgl. (2)]:

$$L_nM\text{-}B + S \longrightarrow [L_nM]^+ + X^- \quad (X \triangleq B\cdot S)$$

bzw. (2)

$$L_nM\text{-}B + S^+X^- \longrightarrow [L_nM]^+ + X^- + B\cdot S$$

In diesem Fall entsteht eine kationische, metallorganische Lewissäure $[L_nM]^+$, die ein acides, koordinativ und elektronisch ungesättigtes Zentralatom M enthält.

2. Abstraktion einer anionischen Gruppe B^- aus dem Liganden $-L^x-B$ eines geeigneten Übergangsmetallkomplexes $L_nM\text{-}L^x\text{-}B$

---

*Die Anlagerung einer Lewissäure (z.B. H^+) an einen nukleophilen n-Elektronendonor-Liganden [z.B. a. η^1-C_3H_5 ($_M$⟨⟩), b. η^4-C_4H_6 (⟨M⟩)] eines Neutralkomplexes ist ein weiteres Verfahren zur "Acidierung" einer Übergangsmetallverbindung. Dabei entsteht entweder

a. ein 18-Elektronen-Kation mit einem (n+1)-Elektronendonor-Liganden [z.B. η^2-C_3H_6 (M)][21,22]
oder

b. ein formales 16-Elektronen-Kation mit einem (n-1)-Elektronendonor-Liganden [z.B. η^3-C_4H_7 (⟨M⟩)].

Diese Methode hat im Rahmen unserer Arbeit keine Bedeutung und wird nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Beispiele für den interessanten Fall b. sind in der Literaturübersicht (Teil B/2, Seite 13) enthalten.

durch eine neutrale bzw. kationische Lewissäure S bzw. S^+ [vgl. (3)]:

$$L_nM\text{-}\overset{x}{L}\text{-}B + S \longrightarrow [L_nM\text{-}\overset{x}{L}]^+ + X^- \quad (X \mathrel{\hat{=}} B{\cdot}S)$$

bzw. (3)

$$L_nM\text{-}\overset{x}{L}\text{-}B + S^+X^- \longrightarrow [L_nM\text{-}\overset{x}{L}]^+ + X^- + B{\cdot}S$$

In diesem Fall entsteht eine kationische, metallorganische Lewissäure $[L_nM\text{-}L^x]^+$, die einen aciden, ungesättigten Liganden L^x enthält.

Die Lewissäuren $[L_nM]^+$ bzw. $[L_nM\text{-}L^x]^+$ werden im allgemeinen mit den bei der Darstellung nach (2) bzw. (3) gebildeten Anionen X^- in Wechselwirkung treten [vgl. (4)]:

$$[L_nM]^+ + X^- \longrightarrow [L_nM]X$$

bzw. (4)

$$[L_nM\text{-}L^x]^+ + X^- \longrightarrow [L_nM\text{-}L^x]X$$

Die Elektrophilie der Systeme $[L_nM]X$ bzw. $[L_nM\text{-}L^x]X$ - und damit ihre Bedeutung als allgemein verwendbarer "Synthesebaustein" nach Reaktionsgleichung (1) - ist umso größer, je schlechter die Anionen X^- koordinieren[23].

2. Literaturübersicht

Hinweise auf die Existenz kationischer, metallorganischer Lewissäuren $[L_nM]^+$, mit einem elektronisch bzw. koordinativ ungesättigten Zentralatom M, tauchen bereits 1955 in der Literatur auf[24-26]. Bald erkannte man allerdings, daß es sich bei den vermeintlichen 16-Elektronen-Kationen [$L_n = (\eta^5\text{-}C_5H_5)(ON)_2$, M = Cr bzw. $L_n = (\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2$, M = Fe] um die entsprechenden Aquokomplexe $[L_nM(OH_2)]^+$ handelte[27-29]. In der Folgezeit wurden zahlreiche Synthesen für kationische $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2FeY]^+$-Komplexe beschrieben (vgl. Teil C/2, Seite 50), bei denen möglicherweise eine CH_2Cl_2-solvatisierte $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe]^+$-Zwischenstufe durchlaufen wird[18-20,28,30]. Bei Abwesenheit eines geeigneten σ-Donors Y beobachtet man eine Stabilisierung der intermediär auftretenden, formalen 16-Elektronen-Spezies durch eine CO-Übertragungsreaktion[18,28,30] [vgl. (5)]:

$$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe]^+\cdot solv. \longrightarrow [(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Fe]^+ + \ldots \quad (5)$$

Nach wie vor bereitet vielen Autoren die Trocknung der eingesetzten Reagentien bzw. Lösungsmittel Schwierigkeiten; statt der gewünschten Elektronenmangel-Verbindungen $[L_nM]^+$ entstehen die jeweiligen H_2O-Komplexe[19,29,31].

Alle bisher zitierten Arbeiten wenden im Prinzip das Syntheseverfahren nach Reaktionsgleichung (2) an, wobei

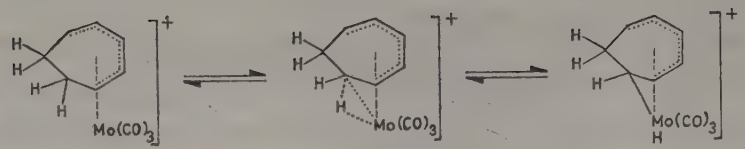
B = Hal [19,24,28,30]
Alkyl [19,26,31]
$Fe(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)$ [18,24,25,28,29]
S^+ = Ag^+ [24,28,30]
H^+ (O_2) [24-26,29]
$(C_6H_5)_3C^+$ [18,19,31]
$(CH_3)_3O^+$ [19] sein kann.

1975 erhielten A. Salzer et al.[32] durch Protonierung von $(\eta^6\text{-}C_7H_8)W(CO)_3$ eine nicht isolierbare, in Lösung wahrscheinlich solvatisierte "16-Elektronen" - Spezies, die mit Donorliganden Y zu stabilen 18-Elektronen-Kationen umgesetzt wurde [vgl.(6)]:

$$(\eta^6\text{-}C_7H_8)W(CO)_3 \xrightarrow{H^+BF_4^-} [(\eta^5\text{-}C_7H_9)W(CO)_3]BF_4\cdot solv. \xrightarrow{Y} [(\eta^5\text{-}C_7H_9)W(CO)_3Y]^+BF_4^- \qquad (6)$$

$$Y = PR_3, P(OR)_3, AsR_3, SbR_3$$

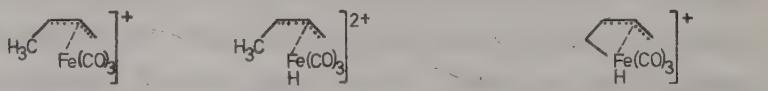
Die Synthese des Mo-Komplexes $[(\eta^5\text{-}C_7H_9)Mo(CO)_3]BF_4$ erfolgte analog[33]; er kann in reiner Form isoliert werden und ist erstaunlich stabil. Wir nehmen an, daß diese Verbindung kein acides "16-Elektronen" - Zentralatom besitzt, sondern als ein C$\cdots$H$\cdots$Mo-verbrücktes, durch zwei Grenzstrukturen beschreibbares System vorliegt:



Dafür sprechen folgende Fakten:

1. Bei der Umsetzung mit $(C_6H_5)_3P$ erfolgt, im Gegensatz zur W-Verbindung, kein Angriff am Metall, sondern am C_7-Ring.
2. Die im IR-Spektrum beobachteten ν(CO)-Banden [2050, 1975, 1950 cm^{-1} (KBr!)] liegen niedriger, als man für ein "16-Elektronen"-Tricarbonylkation erwarten sollte (vgl. Tab. 2, Seite 24).

Die Tatsache, daß sich elektronisch ungesättigte Übergangsmetallverbindungen durch eine intramolekulare C-H-Aktivierung[34] stabilisieren können, ist bekannt. Bei den von G.F. Emerson et al.[35,36] und D.A.T. Young et al.[37] zunächst als 16-Elektronen-Systeme charakterisierten η^3-Allyl-Eisentricarbonylkationen, handelt es sich in Wirklichkeit um einen σ-π-Typ mit 18er Schale[38-40]:

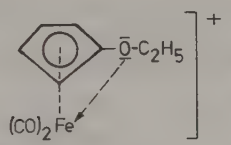


16-Elektronen-Systeme 18-Elektronen-System

In einem Pyrazolylboratcarbonylkomplex des Mo[41], der 1978 synthetisierten und durch Neutronenbeugung strukturell ge-

sicherten kationischen Eisen-Allyl-Spezies $\{[(CH_3O)_3P]_3Fe(\eta^3\text{-}C_8H_{13})\}^+$ [42,43], sowie einer formalen 14-Elektronen- [44] bzw. 16-Elektronen-Rhodiumverbindung [45], wurden ebenfalls intramolekulare M-H-Wechselwirkungen nachgewiesen. Der Os-Cluster $HOs_3(CO)_{10}(CH_3)$ steht mit einem durch Spaltung einer C-H-Bindung gebildeten, CH_2-verbrückten System $H_2Os_3(CO)_{10}(CH_2)$ im Gleichgewicht [46].

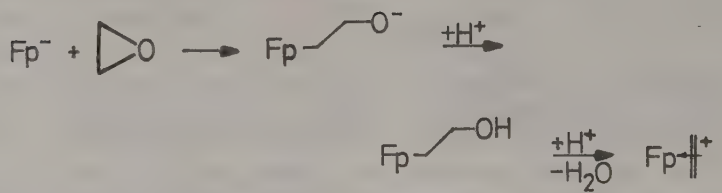
Eine Stabilisierung durch ein basisches Heteroatom dürfte in dem ungesättigten η^5-Cyclopentadienyleisendicarbonylkation $[(\eta^5\text{-}C_2H_5OC_5H_4)Fe(CO)_2]^+$ vorliegen [47]:



Setzt man bei der Synthese nach Gleichung (2) eine kationische Lewissäure S^+ mit einem gut koordinierenden Anion X^- ein (z.B. NO_3^-, ClO_4^-), erhält man relativ stabile, als Ausgangssubstanz in der präparativen Übergangsmetallchemie allerdings weniger universell verwendbare $[L_nM]X$-Systeme [vgl.(4)]. Seit langem sind z.B. Nitratokomplexe vom Eisen [29,48-51] und Mangan [52] bekannt. Die NO_3^--Gruppe ist aber ein so guter Ligand, daß im $(OC)_5Mn(ONO_2)$ durch $(C_6H_5)_3P$ zunächst nur CO und nicht NO_3^- verdrängt wird [53]. Im Vergleich zum NO_3^- ist das ClO_4^--Anion in Perchloratokomplexen [54,55] schwächer gebunden [56], ihre Verwendung als "Synthesebaustein" ist jedoch infolge potentieller Explosionsgefahr fragwürdig [50,57]. Durch ICR-Spektroskopie konnte vor kurzem ein "nacktes" $[Mn(CO)_5]^+$ in

der Gasphase erzeugt und nachgewiesen werden[58].

Die Darstellung einiger spezieller Carbenkomplexe[59,60] und fast aller Carbinkomplexe[61] durch α-Eliminierung basischer Gruppen mit Hilfe von Lewissäuren sind bekannte Beispiele für die Synthese acider Übergangsmetallverbindungen, die ungesättigte Liganden enthalten [vgl. (3)]. Eine wichtige ß-Eliminierung entdeckten 1972 M. Rosenblum et al.[62] bei der Umsetzung von Epoxiden mit $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2]^-$ (= Fp^-), die nach saurer Aufarbeitung zu kationischen Eisen-Olefinkomplexen führt [vgl. (7)]:



3. Hydrid-Abstraktion aus Übergangsmetallcarbonylhydriden mit $(C_6H_5)_3C^+X^-$ (X = BF_4, PF_6)

3.1. Vorbemerkung

Ein lewissaures, metallorganisches System $[L_nM]X$ ist umso reaktiver, je schwächer die Wechselwirkung zwischen der anionischen Gruppe X^- und dem aciden Kation $[L_nM]^+$ ist [vgl. (4)]. Daher empfiehlt es sich, die Synthese nach Reaktionsgleichung (2) unter Verwendung einer kationischen Lewissäure S^+ [z.B. R_3O^+, $(C_6H_5)_3C^+$] mit einem schlecht koordinierenden Anion X^- (z.B. BF_4^-, PF_6^-)[23] durchzuführen. Tritylsalze $(C_6H_5)_3C^+X^-$ eignen

sich dazu prinzipiell besser als Trialkyloxoniumverbindungen $R_3O^+X^-$, da der aus letzteren bei der Reaktion freigesetzte Dialkylether R_2O als relativ guter σ-Donor die Lewissäure $[L_nM]^+$ "blockieren" würde.

Übergangsmetallcarbonylhydride und Carbonylmetall-Anionen lassen sich durch Protonierung bzw. Deprotonierung ineinander überführen[11] [vgl. (8)]:

$$L_n(OC)_mMH \rightleftharpoons [L_n(OC)_mM]^- + H^+ \qquad (8)$$

Die Säurestärke von Kobaltcarbonylwasserstoff $HCo(CO)_4$ ist z.B. mit der von Salpetersäure vergleichbar[63]. Andererseits haben XPS-Messungen ergeben, daß die H-Atome in Carbonylhydriden negative Ladungen tragen[64]. E.O. Fischer und Mitarbeiter[65] erhielten durch Umsetzung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3CrH$ mit BF_3 und CO (240 at) das Tetracarbonylkation $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4Cr]^+$. Als einfacher Weg zur Herstellung elektronisch bzw. koordinativ ungesättigter Carbonylkomplexe bietet sich daher die H^--Abstraktion aus Carbonylhydriden an [vgl. (9)]:

$$L_n(OC)_mMH \rightleftharpoons L_n(OC)_mM^+ + H^- \qquad (9)$$

3.2. Literaturübersicht

Obwohl Tritylsalze in der präparativen Chemie seit langem zur Abspaltung von H^- aus organischen Gruppen[66] bzw. metallorga-

nischen Liganden[22,67] verwendet werden, sind nur relativ wenig Umsetzungen von $(C_6H_5)_3C^+X^-$ mit Hydridokomplexen bekannt.

1972 erhielt J.R. Sanders[68] bei der Reaktion von $H_2Fe[P(C_6H_5)_2H]_4$ mit $(C_6H_5)_3C^+BF_4^-$ in CH_2Cl_2 ein durch Phosphinübertragung entstandenes 18-Elektronen-Kation $\{HFe[P(C_6H_5)_2H]_5\}^+$, in CH_3CN dagegen den Acetonitrilkomplex $\{HFe(NCCH_3)[P(C_6H_5)_2H]_4\}^+ BF_4^-$. 1973 stellte derselbe Autor durch H^--Abstraktion aus $H_2Ru[P(C_6H_5)_3]_4$ die relativ stabile 16-Elektronen-Spezies $\{HRu[P(C_6H_5)_3]_4\}^+$ her[69], die sich in CH_2Cl_2-Lösung langsam unter Austritt eines $P(C_6H_5)_3$ in das 18-Elektronen-System $\{HRu[P(C_6H_5)_3]_2[\eta^6\text{-}C_6H_5P(C_6H_5)_2]\}^+$ umlagert; es enthält vermutlich ein über eine Phenylgruppe als η^6-Ligand koordinierendes Triphenylphosphin.

F.G.A. Stone und Mitarbeiter[19] setzten $HMn(CO)_4[P(C_6H_5)_3]$ mit $(C_6H_5)_3C^+BF_4^-$ in feuchtem CH_2Cl_2 um und isolierten den Aquokomplex $\{Mn(CO)_4[P(C_6H_5)_3](OH_2)\}^+BF_4^-$. Das erst vor kurzem synthetisierte $(\eta^5\text{-}C_5H_5)W(NO)_2H$ reagiert mit $(C_6H_5)_3C^+BF_4^-$ in CH_3CN unter Bildung von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)W(NO)_2(NCCH_3)]^+BF_4^-$ [70].

3.3. Carbonylkomplexe mit lewissaurem Zentralatom

3.3.1. Darstellung

3.3.1.1. $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MX$ (M = Mo, W; X = BF_4, PF_6)

Die Reaktion von Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylhydridomolybdän oder -wolfram $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MH$ (M = Mo, W) mit Triphenylcarbeniumsalzen $(C_6H_5)_3C^+X^-$ bei -30^oC (X = BF_4) bzw. zwischen -5^oC und $+10^oC$ (X = PF_6) in Methylenchlorid liefert praktisch quantitativ unter H^--Abstraktion Tricarbonyl-η^5-

cyclopentadienyl-molybdän-(wolfram)-tetrafluoroborat bzw. -hexafluorophosphat [vgl. (10)]:

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MH + (C_6H_5)_3C^+X^- \longrightarrow (\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MX + (C_6H_5)_3CH \qquad (10)$$

$\underline{1}$ M = Mo, X = BF_4

$\underline{2}$ M = W, X = BF_4

$\underline{3}$ M = Mo, X = PF_6

3.3.1.2. $(\eta^5\text{-}C_9H_7)(OC)_3WBF_4$

Die analoge Umsetzung von Tricarbonyl-η^5-indenylwolframhydrid $(\eta^5\text{-}C_9H_7)(OC)_3WH$ mit $(C_6H_5)_3C^+BF_4^-$ bei -30°C ergibt eine entsprechende Indenylverbindung $\underline{4}$ [vgl. (11)]:

$$(\eta^5\text{-}C_9H_7)(OC)_3WH + (C_6H_5)_3C^+BF_4^- \longrightarrow (\eta^5\text{-}C_9H_7)(OC)_3WBF_4 + (C_6H_5)_3CH \qquad (11)$$

$\underline{4}$

3.3.1.3. $(OC)_5ReBF_4$

Die Abspaltung von H^- aus Rheniumpentacarbonylhydrid $(OC)_5ReH$ mit $(C_6H_5)_3C^+BF_4^-$ bei -40°C führt zur Bildung eines Carbonylkomplexes $\underline{5}$, bei dem es sich formal um eine nur CO-Liganden enthaltende 16-Elektronen-Spezies handelt [vgl. (12)]:

$$(OC)_5ReH + (C_6H_5)_3C^+BF_4^- \longrightarrow (OC)_5ReBF_4 + (C_6H_5)_3CH \quad (12)$$

5

Die Verbindungen 1 bis 5 können aus der Reaktionslösung mit n-Pentan analysenrein, in Form eines feinkristallinen violetten (1 bis 3), purpurroten (4) bzw. gelben (5) Niederschlags ausgefällt werden.

3.3.2. Chemische und physikalische Eigenschaften

3.3.2.1. Allgemeine Reaktivität

Wie erwartet, zeichnen sich die Verbindungen 1 bis 5 durch eine besonders große Reaktivität aus. Da sie rasch und (mit Ausnahme von 3) in Ausbeuten über 95% zugänglich sind, dürften sie für Synthesen in der präparativen metallorganischen Chemie von Bedeutung sein (vgl. Teil C, Seite 48). Allerdings muß man bei Temperaturen unter ca. $-10^{\circ}C$ und unter strengem Feuchtigkeitsausschluß (vgl. Teil C/3.3.6., Seite 66) arbeiten. Die Komplexe 1 bis 5 zersetzen sich bei Raumtemperatur im Festzustand und in CH_2Cl_2-Lösung aufgrund einer CO-Übertragungsreaktion. Dabei entstehen z.B. aus den Verbindungen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MX$ die entsprechenden Tetracarbonylkationen 6 bzw. 7 und carbonylärmere, nicht isolierbare Produkte [vgl. (13)]:

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MX \longrightarrow [(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4M]^+X^- + \ldots \qquad (13)$$

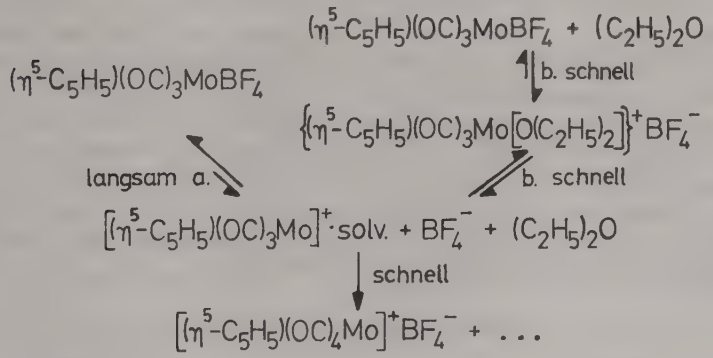
6a M = Mo, X = BF_4

6b M = Mo, X = PF_6

7a M = W, X = BF_4

7b M = W, X = PF_6

Interessant ist, daß diese Zersetzungsreaktion bei der Zugabe von etwas Diethylether $(C_2H_5)_2O$ zu einer Lösung von 1 in CH_2Cl_2 ca. 10mal rascher abläuft, als ohne Etherzusatz. Wir nehmen daher an, daß die CO-Übertragungsreaktion (13) über eine wahrscheinlich solvatisierte, kationische 16 - Elektronen-Zwischenstufe $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]^+$ abläuft [vgl. (5), Seite 13]; die ohne Etherzusatz langsam erfolgende Abdissoziation des BF_4^- (vgl. Schema 1, Weg a.) wird bei Anwesenheit des schwachen Liganden $(C_2H_5)_2O$ durch Ausbildung eines intermediären, bis jetzt nicht isolierbaren, kationischen Etherkomplexes (vgl. Teil C/3.3.7., Seite 80) erleichtert (vgl. Schema 1, Weg b.).



Schema 1

3.3.2.2. ^{1}H-NMR-Daten

Die ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 1 bis 4 sind in Tabelle 1 angegeben. Die durch den Elektronenmangel am Metall bedingte Positivierung des C_5H_5- bzw. C_9H_7-Liganden läßt sich an der Tieffeldverschiebung des ^{1}H-NMR-Signals der H-Atome am Ring relativ zu den analogen Chlorokomplexen erkennen[71].

Nr.	Verbindung	$\delta_{C_5H_5}$ [ppm], (CD_2Cl_2)
	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoCl$	5,70 s
	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCl$	5,79 s
1	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$	6,00 s
2	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WBF_4$	6,15 s
3	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoPF_6$	6,07 s
4	$(\eta^5\text{-}C_9H_7)(OC)_3WBF_4$	$\delta_{C_5H_3}$ 6,18 m $\delta_{C_6H_4}$ 7,73 m
9	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WO_3SCF_3$	6,03 s

Tab. 1: ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 1 - 4, 9 und einiger Vergleichsverbindungen (interner Standard TMS)

Interessant ist ein Vergleich der $\delta_{C_5H_5}$-Werte von Komplex 1 und 3. Die Hochfeldverschiebung des C_5H_5-Signals der BF_4^--Verbindung 1 relativ zu dem der PF_6^--Spezies 3 um 0,07 ppm deutet darauf hin, daß zwischen dem in beiden Fällen identischen "Kation" $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]^+$ und dem jeweiligen Anion in CD_2Cl_2-Lösung eine Wechselwirkung besteht [vgl. (4), Seite 12]; das BF_4^- kompensiert dabei mehr positive Ladung am Zentralatom Mo, koordiniert also stärker, als das PF_6^- [72].

3.3.2.3. IR-Daten

Die Wellenzahlen der ν(CO)-Valenzschwingungen der Verbindungen 1 bis 5 sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Ihre sehr hohe Lage im Vergleich zu den entsprechenden Chlorokomplexen spricht für den "Kationcharakter" der betreffenden $[L_nM]X$-Systeme[71].

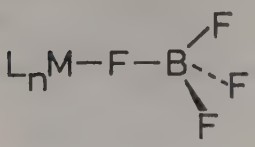
Nr.	Verbindung	ν(CO) [cm^{-1}]	
		Nujol	CH_2Cl_2
	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoCl$	2044, 1974, 1935	2057, 1977
	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCl$	2038, 1961, 1915	2049, 1959
	$(OC)_5ReCl$		2157, 2048, 1988
1	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$	2068, 1977	2071, 1988
2	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WBF_4$	2057, 1955	2067, 1975
3	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoPF_6$	2076, 1977	2079, 1997
4	$(\eta^5\text{-}C_9H_7)(OC)_3WBF_4$	2056, 1954	2061, 1970
5	$(OC)_5ReBF_4$	2166, 2053, 2013	2170, 2065, 2007
9	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)WO_3SCF_3$	2060, 1983, 1947	2063, 1972

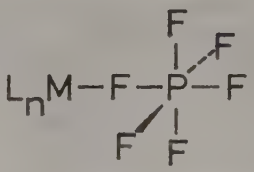
Tab. 2: ν(CO)-Daten der Verbindungen 1 - 5, 9 und einiger Vergleichsverbindungen

Die unterschiedlichen ν(CO)-Frequenzen der Spezies 1 und 2 zeigen in Übereinstimmung mit dem ^{1}H-NMR-Befund (s.oben), daß das Zentralatom Mo im Falle der PF_6^--Verbindung eine höhere positive Ladung trägt (also eine schwächere Rückbindung zum CO-Liganden ausbildet), als im BF_4^--Komplex; PF_6^- koordiniert weniger stark als BF_4^- [72]. Für die Tricarbonylverbindungen 1 bis 4 mit C_s-Symmetrie sind 3 ν(CO)-Banden (2A'+A'') zu erwarten[73,74]; es werden nur 2 Absorptionen beobachtet. 5 zeigt

ein typisches Pentacarbonylspektrum (Punktgruppe C_{4v} : $2\ A_1+E$)[75].

Die $\delta_{C_5\underline{H}_5}$- bzw. ν(CO)-Daten der Verbindungen $\underline{1}$ und $\underline{3}$ weisen darauf hin, daß die $[L_nM]X$-Systeme keine isolierten 16-Elektronen-Kationen $[L_nM]^+$ enthalten, sondern koordiniertes BF_4^- bzw. PF_6^-:





Eindeutig ergibt sich die Koordination der Anionen an das Übergangsmetall im Festzustand und in CH_2Cl_2-Lösung aus einer Analyse der IR-Absorptionen im Bereich der ν(Z-F)-Valenzschwingungen (Z = ^{11}B, P).

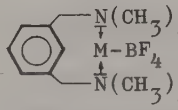
Einfach koordiniertes BF_4^-

1962 - 1970 wurde eine Reihe von $ML_4(BF_4)_2$-Komplexen beschrieben, in denen BF_4^- als einfach koordinierter, sehr schwacher, in Lösung in der Regel leicht abdissoziierender Ligand auftritt:

M = Cu, Zn, Mn	L = CH_3CN [76]
M = Ni	L = 3.5-Dimethylpyridin [77]
M = Ni	L = 3-Methylpyridin [78]
M = Ni	L = Pyridin [79,80]
M = Mn, Co, Ni, Cu	L = Pyridin, 4-Methylpyridin [81]
M = Cu	2L = Ethylendiamin (en) [82,83,84]
M = Co	L = Pyridin [85]

Für diese Art der lockeren Bindung eines Anions an das Zentralatom wurde der Begriff der "Semi-Koordination" eingeführt[82]. Eine Struktur für $Cu(en)_2(BF_4)_2$ ergab einen Cu-FBF_3 Abstand von 2,56 Å [83].

Etwas stärker scheint das BF_4^- in dem 1972 synthetisierten Ni-Komplex $[Ni(en)_2(OH_2)(BF_4)]BF_4$ [86] und dem von J.A. Ibers et al.[87] beschriebenen $[(C_6H_5)_3P]_3CuBF_4$ zu koordinieren. Die M-FBF_3-Abstände in diesen Systemen betragen 2,12 Å (M = Ni)[86] bzw. 2,31 Å (M = Cu, Abstand gemittelt)[87]. Zwei weitere Spezies, die einfach koordiniertes BF_4^- enthalten, werden in der Literatur erwähnt:

$[Ni(C_6H_5CH_2NH_2)_5(BF_4)]BF_4$ [88] und  (M=Pd,Pt)[89].

Die ersten Carbonylverbindungen mit BF_4^- als Ligand synthetisierten E.O. Fischer und Mitarbeiter. 1976 erhielten sie durch Umsetzung von cis-$[(CH_3)_3P](OC)_4CrC(OCH_3)CH_3$ mit BF_3 in n-Pentan bei 0°C den Carbinkomplex mer-$[(CH_3)_3P](OC)_3Cr(CCH_3)BF_4$ [90]. Die W-Verbindungen trans-$(OC)_4W(CR)BF_4$ mit R = C_6H_5, CH_3 wurden 1978 auf analoge Weise hergestellt[91].

Nur für einen Teil der oben angeführten BF_4^--Komplexe werden in der Literatur zuverlässige IR-Frequenzen für die ^{11}B-F-Streckschwingungen angegeben; sie sind mit den $\nu(^{11}BF)$-Banden der von uns synthetisierten Verbindungen 1, 2, 4, 5 in

Tabelle 3, Seite 28 zusammengestellt*.

Die einzähnige Koordination erniedrigt die lokale Symmetrie des BF_4^--Ions von T_d auf C_{3v}. Dadurch treten im IR-Spektrum statt einer ^{11}B-F-Valenzschwingung (F_2) drei $\nu(^{11}BF)$-Absorptionen (E, A_1^1, A_1^2) auf[92] (s. Abb. 1, Seite 29):

Symmetrie	ν_{as}	ν_s
T_d	F_2 (IR, R)	A_1 (R)
$\downarrow$	$\swarrow$ $\searrow$	$\downarrow$
C_{3v}	E (IR, R) A_1^1 (IR, R)	A_1^2 (IR, R)
	IR: Infrarot-aktiv, R: Raman-aktiv	

Ein Maß für die Stärke der M-FBF_3 Wechselwirkung ist die langwellige Verschiebung der tiefen A_1^2-Bande des BF_4^--Liganden im Vergleich zu der für das freie BF_4^--Anion in Alkalisalzen bestimmten Ramanfrequenz[87] [$\nu_s(^{11}BF)$ für $NaBF_4$: 769 cm^{-1}][93]. Diese im wesentlichen der Streckschwingung zwischen dem zentralen Bor-Atom und dem koordinierenden Fluor zuzuordnende IR-Absorption erscheint bei umso niedrigeren Wellenzahlen, je schwächer die MF-BF_3 Bindung wird, je fester also das BF_4^- an das Übergangsmetall M gebunden ist. Auch die

*Die als Schultern bzw. Vorbanden auftretenden $\nu(^{10}BF)$-Absorptionen wurden der Übersichtlichkeit halber nicht berücksichtigt. Die beobachteten Differenzen $\Delta\nu = \nu(^{10}BF) - \nu(^{11}BF)$ sind etwa so groß, wie für einen 2atomigen, idealen B-F-Oszillator erwartet ($\Delta\nu_E \approx 30\ cm^{-1}$, $\Delta\nu_{A_1^1} \approx 27\ cm^{-1}$). Das Intensitätsverhältnis der isotopischen Aufspaltungskomponenten entspricht in etwa dem natürlichen Isotopenverhältnis $^{11}B : {}^{10}B = 4 : 1$.

Nr.	Verbindung	$\nu(^{11}BF)$ [cm^{-1}]			$\Delta\nu = \nu_E - \nu_{A_1^1}$ [cm^{-1}]	Phase	Ref.
		E	A_1^1	A_1^2			
	$M(NCCH_3)_4(BF_4)_2$ a.	1174-1025	975-973	770-765		Nujol	76
	$NiL_4(BF_4)_2$ b.	1115	925	765		Nujol	77
	$ML_4(BF_4)_2$ c.	1120-1070	975-920	760-748		Nujol	81
	$[(C_6H_5)_3P]_3CuBF_4$	1088	970	765	118	Nujol	87
	$[(CH_3)_3P](OC)_3Cr(CCH_3)BF_4$	1110	910	745	200	Nujol	90
5	$(OC)_5ReBF_4$	1132	905	739	227	Nujol	
1	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$	1130	884	722	246	Nujol	
		1156	880	-		CH_2Cl_2 *	
2	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WBF_4$	1149	874	704	275	Nujol	
		1165	868	-		CH_2Cl_2 *	
4	$(\eta^5\text{-}C_9H_7)(OC)_3WBF_4$	1162	866	695	296	Nujol	
		1165	871	-		CH_2Cl_2 *	

a. M = Cu, Zn, Mn b. L = 3.5-Dimethylpyridin c. M = Mn, Co, Ni, Cu; L = Pyridin, 4-Methylpyridin

*Nicht angegebene $\nu(^{11}BF)$-Banden nicht meßbar, da CH_2Cl_2 in dem betreffenden Bereich undurchlässig ist.

Tab. 3: $\nu(^{11}BF)$-Daten der Verbindungen 1, 2, 4, 5 und einiger Vergleichsverbindungen

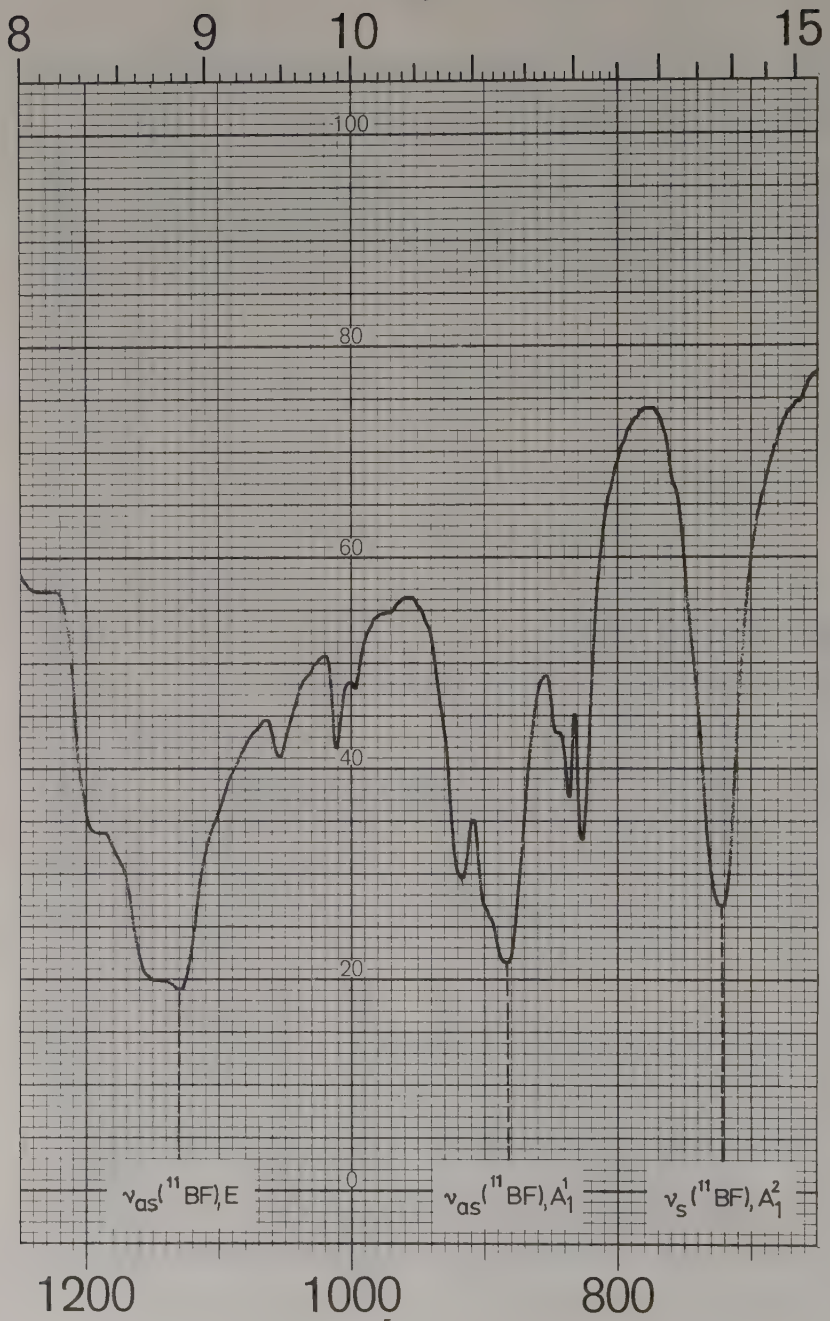


Abb. 1: IR-Spektrum von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ (1) im Bereich 1250 - 650 cm^{-1} (Nujol)

Größe der Aufspaltung der E- und A_1^1-Komponenten von ν_{as} läßt Rückschlüsse auf das Ausmaß der M-FBF_3 Wechselwirkung zu; in der Regel hat eine stärkere BF_4^--Koordination eine höhere Differenz $\Delta\nu = \nu_E - \nu_{A_1^1}$ zur Folge[87].

Beim Vergleich der in Tabelle 3, Seite 28 angegebenen $\nu(^{11}BF)$-Daten unter diesem Aspekt stellt man fest:

1. In den von uns dargestellten Verbindungen 1, 2, 4, 5 liegen die stärksten bisher bekannten Bindungen zwischen einem Übergangsmetall und einem BF_4^--Anion vor; diese Tatsache beweist, daß die von uns synthetisierten "Kationen" $[L_nM]^+$ tatsächlich sehr starke, metallorganische Lewissäuren sind, die mit der anorganischen Lewissäure BF_3 um die Base F^- konkurrieren. Dabei bestimmt der s-Charakter des zum koordinierenden Anion gerichteten Übergangsmetall-σ-Akzeptororbitals die Stärke der M-FBF_3 Wechselwirkung {im Falle des low-spin d^6-C_{4v}-Fragments $[Re(CO)_5]^+$ z.B. ein tiefliegendes, unbesetztes a_1-MO}[94].
2. Das $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3M]^+$-Kation bindet BF_4^- für M = W fester als für M = Mo (Vergleich 1 - 2). Das nur CO-Gruppen enthaltende $[(OC)_5Re]^+$ hat erstaunlicherweise eine geringere Lewisacidität gegenüber Tetrafluoroborat als die anderen von uns synthetisierten Systeme. In diesen Verbindungen ist CO im Vergleich zu η^5-C_5H_5 der stärkere σ-Donor.
3. In der η^5-Indenylverbindung 4 ist BF_4^- stärker koordiniert als in der analogen η^5-Cyclopentadienylverbindung 2; η^5-C_9H_7 ist ein besserer Akzeptor bzw. ein schlechterer Donor als η^5-C_5H_5[95,96].

Einfach koordiniertes PF_6^-

Bei der Verbindung 3 handelt es sich um den ersten Carbonylkomplex, der PF_6^- als Ligand enthält. Lediglich im Fall des 1971 hergestellten $M(Pyridin)_4(PF_6)_2$-Systems (M = Cu, Ni) deuten die IR-Daten darauf hin, daß das PF_6^--Ion locker an das Zentralatom gebunden ("semi-koordiniert") ist[72,97]. Bei dem Versuch, durch Umsetzung von $Mn(CO)_5Br$ mit $AgPF_6$ eine $Mn(CO)_5PF_6$-Spezies zu synthetisieren, erhielten F.L. Wimmer et al.[54] einen Komplex mit der sehr gut koordinierenden Difluorophosphatogruppe $(PO_2F_2)^-$.

Für die ν(PF)-Valenzschwingungen des freien PF_6^- (KPF_6) mit O_h-Symmetrie werden folgende IR- und Raman-Absorptionen angegeben[98]:

F_{1u} (IR)	A_{1g} (R)	E_g (R)
830 [cm^{-1}]	751 [cm^{-1}]	580 [cm^{-1}]

Die einzähnige Koordination von PF_6^- erniedrigt dessen lokale Symmetrie auf C_{4v}; dadurch sollten vier IR-aktive P-F-Streckschwingungen (A_1^1, E, A_1^2, A_1^3) auftreten[97]:

Symmetrie	ν_{as}	ν_s	ν_s'
O_h	F_{1u} (IR)	A_{1g} (R)	E_g (R)
$\downarrow$	$\swarrow$ $\searrow$	$\downarrow$	$\swarrow$ $\searrow$
C_{4v}	A_1^1 (IR, R) E (IR, R)	A_1^2 (IR, R)	B_1 (R) A_1^3 (IR, R)
	IR: Infrarot-aktiv, R: Raman-aktiv		

In der Tat beobachtet man im IR-Spektrum der Verbindung 3 (s. Abb. 2, Seite 32) vier neue, intensive Banden [ν(PF): 879, 810, 739, 488 cm^{-1} (Nujol)]; ein Vergleich mit den oben angegebenen ν(PF)-Daten macht folgende Zuordnung wahrscheinlich:

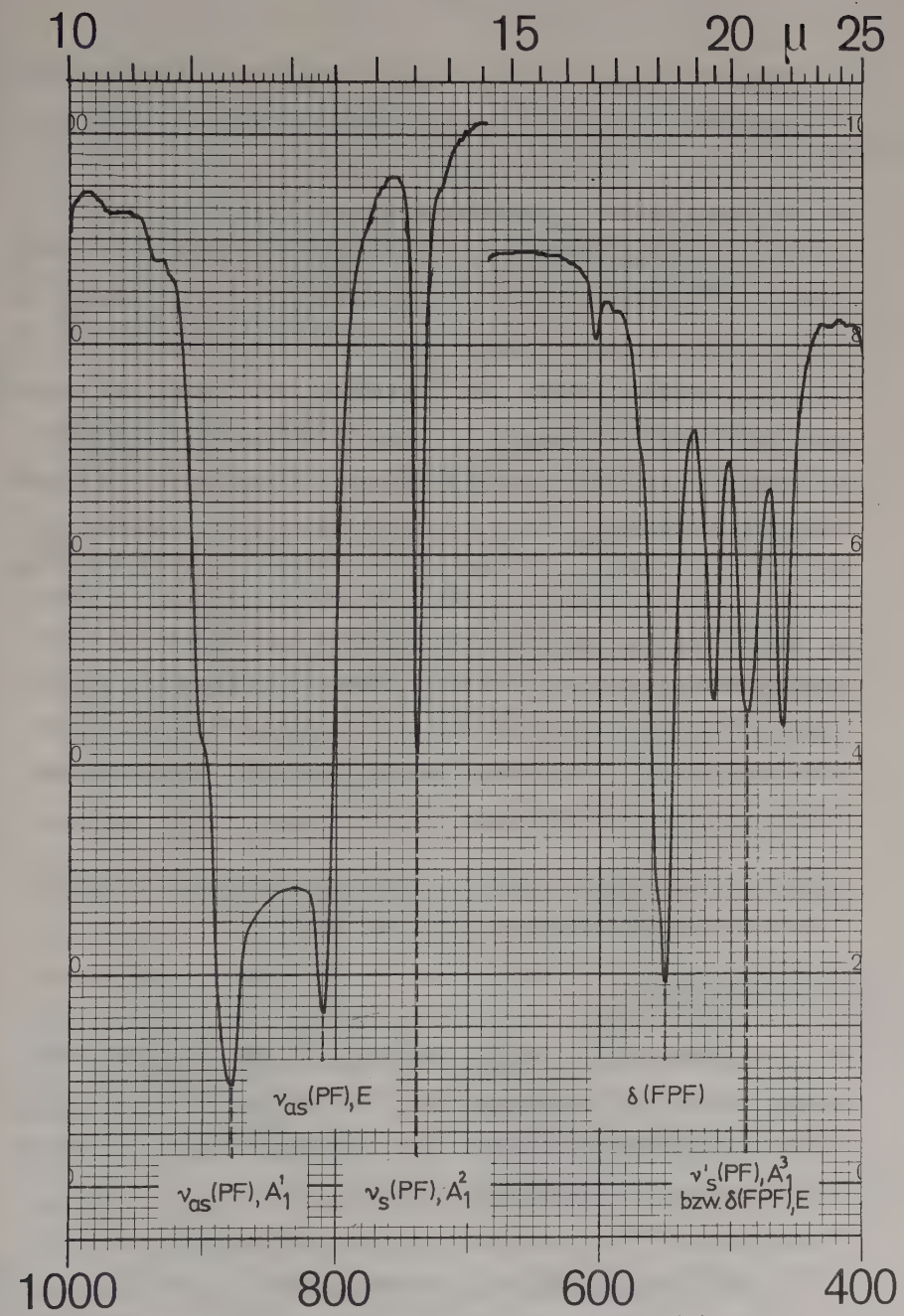
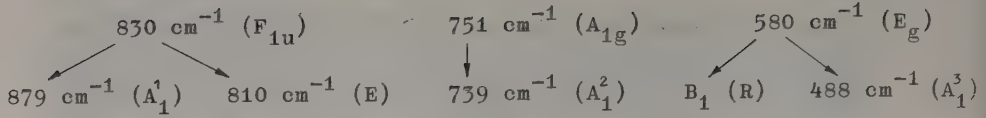


Abb. 2: IR-Spektrum von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoPF_6$ (3) im Bereich 1000 - 400 cm^{-1} (Nujol)



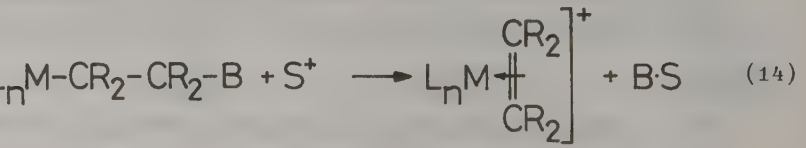
Da die Raman-aktive E_g-Valenzschwingung [ν(PF): 580 cm^{-1}] in der Nähe einer IR-aktiven F_{1u}-Deformationsschwingung [δ(FPF): 558 cm^{-1}][98] liegt, ist es möglich, daß die A_1^3-Frequenz im IR-Spektrum für das koordinierte PF_6^- (vgl. Abb. 2, Seite 32) durch die relativ breite, etwas strukturierte Bande bei 550 cm^{-1} [Abb. 2: δ(FPF)] verdeckt wird. In diesem Fall muß die Bande bei 488 cm^{-1} als IR-aktive E-Komponente einer durch die Symmetrieerniedrigung $O_h \rightarrow C_{4v}$ aufgespaltenen, Raman-aktiven F_{2g}-Deformationsschwingung [δ(FPF): 477 cm^{-1}][98] aufgefaßt werden.

Das Auftreten der kurzwelligen A_1'-Bande im IR-Spektrum einer CH_2Cl_2-Lösung von $\underline{3}$ bei 884 cm^{-1} beweist, daß das PF_6^--Ion (genauso wie das BF_4^-; vgl. Tabelle 3, Seite 28) auch in Lösung koordiniert [im Bereich der übrigen ν(PF)-Absorptionen ist CH_2Cl_2 IR-undurchlässig].

4. Methoxid-Abstraktion aus Übergangsmetallcarbonylmethoxymethylverbindungen mit $[(CH_3)_3Si]O_3SCF_3$

4.1. Vorbemerkung

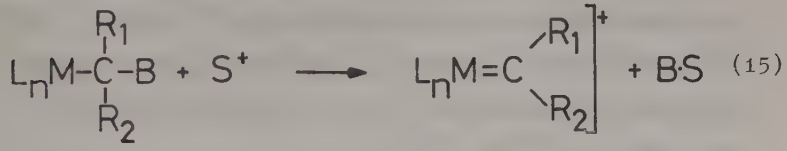
Die Abspaltung eines anionischen Rests B^- vom ß-C-Atom einer (substituierten) Übergangsmetall-Ethylverbindung $L_nM-CR_2-CR_2-B$ durch eine Lewissäure S^+ ist eine wichtige Methode zur Herstellung kationischer Olefinkomplexe [vgl. (14)]:



(14)

Häufig handelt es sich bei der Abgangsgruppe B^- um ein H^--Ion[22], aber auch andere Nukleophile (z.B. OH^- [62]) können durch ß-Eliminierung abstrahiert werden.

Bei der α-Eliminierung dagegen entsteht aus einer (substituierten) Übergangsmetall-Methylverbindung $L_nM\text{-}\overset{R_1}{\underset{R_2}{C}}\text{-}B$ ein kationischer Carbenkomplex [vgl. (15)]:



(15)

Aufgrund der positiven Ladung zeichnet sich diese Spezies durch eine im Vergleich zu neutralen Carbenkomplexen erhöhte Elektrophilie aus. Besonders reaktiv gegenüber Nukleophilen sollten derartige Systeme sein, wenn weder von Seite des Metalls M noch der Substituenten R_1 bzw. R_2 der Elektronenmangel am Carben-Kohlenstoffatom durch einen induktiven oder mesomeren Donoreffekt ausgeglichen werden kann.

Bis heute wurde eine sehr große Zahl von Übergangsmetallcarbonylen beschrieben, die durch basische Heteroatome stabilisierte Carbenliganden enthalten; darunter befinden sich allerdings verhältnismäßig wenig kationische Spezies (R_1 und/oder R_2 = NR_2, OR etc.)[60]. Sekundäre (R_1, R_2 = Alkyl, Aryl) bzw. primäre (R_1 = H, R_2 = Alkyl, Aryl) Alkylidenkomplexe[99] wurden erst in neuerer Zeit und mit zum Teil erheblichem präparativen Aufwand hergestellt[100]; ihre Bedeutung als aktive Zwischenstufe bei der Olefin-Metathese[8,99,101-103] hat sicher zu dieser Entwicklung beigetragen.

Der "Grundkörper" in dieser Reihe, ein unsubstituiertes, kationisches Übergangsmetall-CH_2-Carben, entzog sich bisher aufgrund seiner großen Reaktivität einer Isolierung. Aus den Arbeiten anderer Autoren (s.Literaturübersicht, Seite 36) und eigenen Vorversuchen kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Die naheliegende Synthese durch einfache H^--Abstraktion aus einem neutralen CH_3-Komplex mit $(C_6H_5)_3C^+X^-$ ist nicht möglich. Durch die Lewissäure wird in allen bekannten Fällen nicht die C-H-, sondern die M-C-Bindung gespalten[19,31,104].
2. Durch B^--Eliminierung aus Verbindungen des Typs L_nM-CH_2-B (wobei meistens B = OCH_3) können kationische Methylenkomplexe $[L_nMCH_2]^+$ intermediär erzeugt und über ihre Zerfallsprodukte oder Abfangreaktionen nachgewiesen werden. Bei den bisher angewandten Temperaturen bis -100^oC erfolgt in allen Lösungsmitteln (auch in CH_2Cl_2) spontane Zersetzung.

Diese experimentellen Befunde ermöglichen die Optimierung der Reaktionsbedingungen durch die Wahl

1. eines geeigneten metallorganischen Systems.
   Um M-C-Spaltung zu vermeiden, sollte man ein Übergangsmetall verwenden, das möglichst feste Bindungen zum Kohlenstoff betätigt. In der VI. Nebengruppe bildet das Wolfram die stabilsten M-C-Bindungen[105,106]. Wir setzten daher $(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3WCH_2OCH_3$ ein.
2. eines geeigneten Mediums.
   Da kationische Methylenkomplexe selbst bei tiefen Tem-

peraturen mit allen Lösungsmitteln reagieren, muß man in chemisch inerten, gesättigten Kohlenwasserstoffen (z.B. Pentan) arbeiten. Die Möglichkeit einer Reaktion zwischen dem sauren System und dem Kohlenwasserstoff (C-H-Aktivierung[34,107]) kann man allerdings nicht von vornherein ausschließen.

3. einer geeigneten Lewissäure.
   Die verwendete Säure muß in Kohlenwasserstoffen löslich und noch ausreichend aktiv sein. Um zur Vermeidung von Zersetzung bei tiefen Temperaturen arbeiten zu können, sollte die α-Eliminierung möglichst exotherm verlaufen; die Bindungsenergie zwischen dem Donoratom der Base (in unserem Fall O) und dem Akzeptoratom der Säure (z.B. Si[108]) muß groß sein.
   Die Säure der Wahl ist Trimethylsilyltrifluormethylsulfonat $[(CH_3)_3Si]O_3SCF_3$[109].

4.2. Literaturübersicht

Kationische, durch Hydroxyl- bzw. Alkoxygruppen stabilisierte Carbenkomplexe $[L_nM\text{-}C^{CH_3}_{OR}]^+$ (R = H, CH_3, C_2H_5) wurden von verschiedenen Autoren durch Protonierung bzw. Alkylierung neutraler Acylverbindungen $L_nM\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_3$ dargestellt[110-113]. Allerdings verhalten sich diese Spezies gegenüber Nukleophilen nicht wie Carbene, sondern wie metall-substituierte Carboxoniumsalze[114] $L_nM\text{-}C^{CH_3}_{\overset{+}{O}R}$; sie wirken als protonierendes bzw. alkylierendes Agens[113,115]. In den von D.L. Reger et al.[59] 1978 synthetisierten Per-

fluorocarbenverbindungen $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mo{=}C\langle^{R}_{F}]^+ SbF_6^-$ (R = F, C_2F_5) sind die F-Atome am Carbenzentrum wahrscheinlich schwache π-Donoren, die das System stabilisieren.

Durch α-H^--Abstraktion mit $(C_6H_5)_3C^+$ konnten W.P. Giering und Mitarbeiter die einzigen bisher bekannt gewordenen, sekundären Alkylidencarbonylkationen $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe{=}\square\!\bigcirc]^+$ [116] bzw. $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe{=}\square\!\bigcirc\!\bigcirc]^+$ [117] herstellen. Die α-Eliminierung eines Hydridions aus $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe\text{-}\underset{R}{C}H(OCH_3)$ führte mit R = H vor kurzem zur Isolierung eines alkoxystabilisierten, primären Carbensystems $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe{=}C\langle^{H}_{OCH_3}]^+$ [118]; die gleiche Umsetzung für R = C_6H_5 ergibt erstaunlicherweise kein $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe{=}C\langle^{C_6H_5}_{OCH_3}]^+$; es entsteht vielmehr unter CH_3O^--Abspaltung ein kationischer, primärer Alkylidenkomplex $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe{=}C\langle^{H}_{C_6H_5}]^+$ [20], der, im Gegensatz zur ersten neutralen Spezies dieser Art[119], als PF_6^--Salz in reiner Form erhalten wurde.

CH_2-übertragende Reagenzien sind in der organischen Chemie seit langem bekannt und in Gebrauch[120]. Im Bereich der metallorganischen Chemie wurden elektrophile Methylencarbonylkomplexe $L_n(OC)_mM{=}CH_2$ in vielen Reaktionen als Zwischenstufe postuliert[121-124]; es ist aber bis heute nicht gelungen, ein derartiges System in Substanz zu fassen*. Vier wichtige Ar-

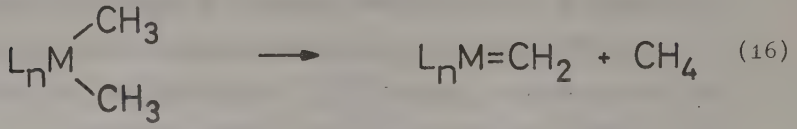
*Ein anionischer "CH_2-Carbenkomplex" $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo\text{-}CH_2]^-$, den man wohl besser als metall-stabilisiertes Carbanion auffaßt, wurde 1970 als Zwischenstufe erwähnt[125].

beiten sind in diesem Zusammenhang von Interesse:

1. P.W. Jolly und R. Pettit[126] erhielten bei der Umsetzung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2FeCH_2OCH_3$ mit HBF_4 bzw. von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2FeCH_2Cl$ mit $AgBF_4$ ein Gemisch aus $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2FeCH_3$, $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Fe]^+BF_4^-$ und $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe(C_2H_4)]^+BF_4^-$. Die $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe{=}CH_2]^+$-Zwischenstufe konnte durch Cyclopropanierung mit Cyclohexen abgefangen werden. Aus $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoCH_2OCH_3$ entstanden bei der CH_3O^--Abstraktion mit H^+ analoge Produkte.
2. M.L.H. Green und Mitarbeiter[127] wiederholten obige Reaktion mit HPF_6 bzw. $AgPF_6$, kamen aber praktisch zum gleichen Ergebnis. Zusätzlich trat ein $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2FeL]^+$-Kation auf, in dem vermutlich L = H_2O war.
3. M. Brookhart und G.O. Nelson[20] setzten 1977 $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2FeCH_2OCH_3$ bei -100°C in CH_2Cl_2 mit HO_3SF um. In der Reaktionslösung konnten die Folgeprodukte der $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe{=}CH_2]^+$-Disproportionierung, $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe(C_2H_4)]^+$ und solvatisiertes $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe]^+$, durch Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.
4. R. Pettit et al.[128] isolierten 1978 nach der Reaktion von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(dppe)FeCH_2OCH_3$ mit HBF_4 eine braune Substanz, die beim Umkristallisieren aus CH_3CN in $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(dppe)Fe(CH_3CN)]^+BF_4^-$ übergeht [dppe = $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$].

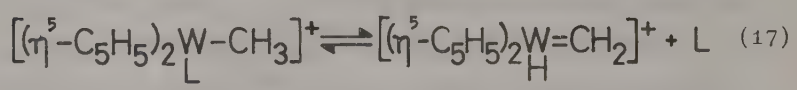
Mit Hilfe der ICR-Spektroskopie konnten vor kurzem interessante Reaktionen des $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe{=}CH_2]^+$-Ions in der Gasphase beobachtet werden[129].

Bei der thermischen Zersetzung vieler metallorganischer Bis - und Polymethylverbindungen wird unter Abspaltung niedriger Kohlenwasserstoffe (CH_4, C_2H_6, C_2H_4) vermutlich eine CH_2-Carben-Zwischenstufe durchlaufen [3,130-135] [vgl. (16)]:



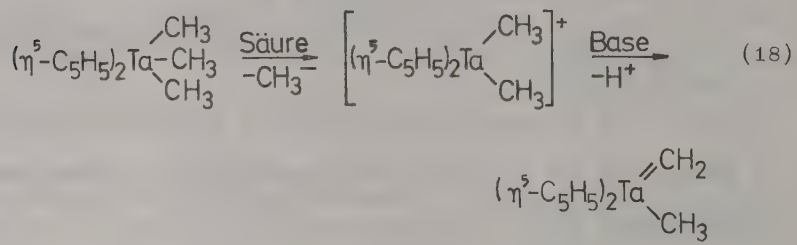
$$L_nM(CH_3)_2 \longrightarrow L_nM{=}CH_2 + CH_4 \qquad (16)$$

M.L.H. Green und Mitarbeiter[136-138] entdeckten ein intermediäres Gleichgewicht zwischen einem Methylkomplex und einer Hydrido-Methylen-Spezies [vgl. (17)]:



$$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2\underset{L}{W}\text{-}CH_3]^+ \rightleftharpoons [(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2\underset{H}{W}{=}CH_2]^+ + L \qquad (17)$$

Auf einer ähnlichen, inter- bzw. intramolekularen α-H-Eliminierung beruhen die von R.R.Schrock et al. entwickelten Synthesen für eine Reihe von Alkylidenverbindungen des Nb, Ta[99,100] und W[139]. Die Herstellung des ersten, stabilen Übergangsmetall-CH_2-Komplexes $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ta(CH_3)(CH_2)$ ist ein typisches Beispiel dafür[104,140,141] [vgl. (18)]:



$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ta(CH_3)_2(CH_3) \xrightarrow[-CH_3^-]{\text{Säure}} [(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ta(CH_3)_2]^+ \xrightarrow[-H^+]{\text{Base}} (\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ta(CH_2)(CH_3) \qquad (18)$$

Die gleiche Verbindung entsteht bei der Umsetzung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ta[P(CH_3)_2C_6H_5]CH_3$ mit einem Phosphoniumylid $(CH_3)_3P{=}CH_2$ durch eine CH_2-Übertragungsreaktion[142].

4.3. Carbonylkomplexe mit lewissaurem CH_2-Liganden: $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2]O_3SCF_3$

4.3.1. Darstellung

Bei der Reaktion von Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmethoxymethylwolfram $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2OCH_3$ mit Trimethylsilyltrifluormethylsulfonat $[(CH_3)_3Si]O_3SCF_3$ bei -28°C in n-Pentan entsteht praktisch quantitativ unter CH_3O^--Abstraktion Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmethylenwolframtrifluormethylsulfonat [vgl. (19)]:

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2OCH_3 + [(CH_3)_3Si]O_3SCF_3 \longrightarrow [(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2]O_3SCF_3 + (CH_3)_3SiOCH_3 \quad (19)$$

$$\underline{\underline{8}}$$

Die Verbindung $\underline{\underline{8}}$ fällt als feinpulvriger, hellgelber Niederschlag aus.

4.3.2. Chemische und physikalische Eigenschaften

4.3.2.1. Allgemeine Reaktivität

Bei dem Methylenkomplex $\underline{\underline{8}}$ handelt es sich um eine außerordentlich reaktive Substanz, die sich in fester Form ab -20°C, in allen Lösungsmitteln schon bei -80°C spontan zersetzt. Aus die-

sem Grund können bisher keine Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektren erhalten werden. Folgende Befunde sprechen für die Formulierung der Substanz 8 als kationische CH_2-Carben-Spezies:

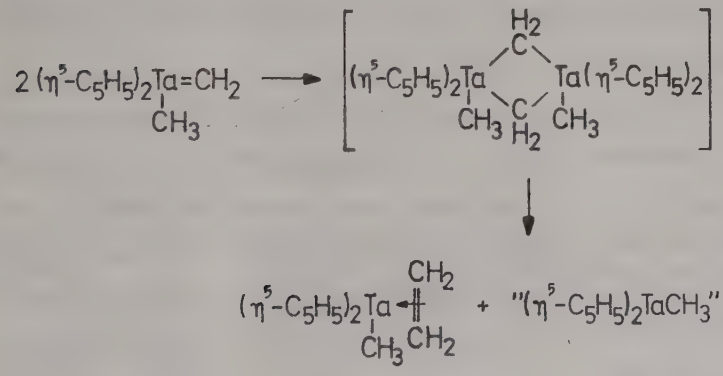
1. Der bei der Synthese nach (19) gebildete Trimethylsilylmethylether wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch charakterisiert [$\delta_{(C\underline{H}_3)_3Si}$ = 0,04 ppm; $\delta_{C\underline{H}_3O}$ = 3,30 ppm (n-Pentan)]. Ein Vergleich der Intensitäten der $C\underline{H}_3$-Signale mit denen einer Lösung entsprechender Konzentration von $(CH_3)_3SiOCH_3$ in n-Pentan ergab, daß bei der Umsetzung die stöchiometrische Menge $(CH_3)_3SiOCH_3$ entsteht (Genauigkeit ca. ± 10%).
2. Die Verbindung 8 reagiert mit $(C_2H_5)_3N$ quantitativ unter Bildung von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2\text{-}N(C_2H_5)_3]^+O_3SCF_3^-$ (vgl. Teil C/4.3., Seite 98). Bei einer analogen Umsetzung von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe{=}CH_2]^+$ mit NH_3 in der Gasphase wurde die Entstehung von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2FeCH_2\text{-}NH_3]^+$ beobachtet[129].
3. Die Zersetzung von 8 in festem Zustand, unter n-Pentan und in Lösung (CH_2Cl_2, Aceton) führt zu den bei der Disproportionierung des kationischen Methylenkomplexes erwarteten Produkten [vgl. (20)]:

$$\left[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W{=}CH_2\right]O_3SCF_3 \longrightarrow \left[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W(C_2H_4)\right]^+O_3SCF_3^- + (\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WO_3SCF_3 \qquad (20)$$

8

Daneben treten kleinere Mengen von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4W]^+O_3SCF_3^-$ und $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_3$ auf. Das Tetracarbonylkation entsteht durch eine CO-Übertragungsreaktion aus Verbindung 9 [vgl. (13), Seite 22]. Die Herkunft des Methylkomplexes ist noch nicht geklärt; eine H^--Abstraktion aus den Lösungsmitteln oder einem organischen Liganden durch das $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W{=}CH_2]^+$-Kation ist wahrscheinlich.

Da bei der Zersetzung von elektrophilen Übergangsmetallcarbenen des Fischer-Typs immer ein Alken auftritt[60,119,143], ist die Bildung des Olefinkomplexes $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W(C_2H_4)]^+$ verständlich. In wenigstens einem Fall[144] wurde gezeigt, daß es sich bei dieser "CR_2-Übertragung" um eine intermolekulare Reaktion handelt. R.R. Schrock et al.[100,140] nehmen an, daß der von ihnen beobachtete, analoge Zerfall des $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ta(CH_3)(CH_2)$ über eine cyclische Zwischenstufe verläuft [vgl. (21)]:



(21)

Die dabei entstehende 16-Elektronen-Spezies "$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2TaCH_3$" kann - ebenso wie das in unserem Fall isolierbare, formale 16-Elektronen-System $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WO_3SCF_3$ - durch σ-Donoren L [L = CO, C_2H_4, $(CH_3)_3P$] stabilisiert werden[104]. C. Masters und Mitarbeiter[145] vermuten, daß bei der Reduktion von Übergangsmetallcarbonylen mit AlH_3 zu C_2H_4 intermediär ein ebenfalls zu einem doppelt CH_2-verbrückten System dimerisierender Carbenkomplex auftritt.

Im übrigen entsprechen die von uns gefundenen Zersetzungsprodukte den Verbindungen, die andere Autoren beim Zerfall einer $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe{=}CH_2]^+$-Zwischenstufe nachweisen bzw. isolieren konnten[20,126,127] (vgl. Literaturübersicht, Seite 36).

4.3.2.2. Charakterisierung der Zersetzungsprodukte

Die bei der Zersetzung des Methylenkomplexes $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W{=}CH_2]O_3SCF_3$ entstehenden, bereits aus der Literatur bekannten Spezies wurden ^{1}H-NMR-spektroskopisch identifiziert (vgl. Tabelle 4).

Verbindung	$\delta_{C_5\underline{H}_5}$ [ppm] $[(CD_3)_2CO]$	$\delta_{C\underline{H}_x}$ [ppm] $[(CD_3)_2CO]$
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W(C_2H_4)]^+O_3SCF_3^-$	6,39 s	3,22 s
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4W]^+O_3SCF_3^-$	6,64 s	-
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_3$	5,65 s	0,40 s

Tab. 4: ^{1}H-NMR-Daten von Zersetzungsprodukten der Verbindung 8

Einfach koordiniertes $CF_3SO_3^-$

Die Verbindung 9 ist das erste Übergangsmetallcarbonyl mit koordiniertem Trifluormethylsulfonat. Lediglich in einigen Gold-[146,147] und Pd-Komplexen[148], sowie den 1977 synthetisierten, "semi-koordinierte" (vgl. Teil B/3.3.2.3., Seite 25) Anionen enthaltenden $ML_4(O_3SCF_3)_2$-Systemen (M = Co, Ni; L = Pyridin, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 4-Ethyl-, 4-Isopropyl-, 3,5-Dimethyl-pyridin)[149] tritt $CF_3SO_3^-$ als Ligand auf. Durch Röntgenstrukturanalyse wurden M-OSO_2CF_3-Abstände von 2,20 Å (M = Au)[147] bzw. 2,27 Å (M = Pd)[148] ermittelt.

Die ^{1}H-NMR- bzw. ν(CO)-Daten der Verbindung 9 sind in Tabelle 1, Seite 23 bzw. Tabelle 2, Seite 24 angegeben. Sie liegen zwischen den Werten für $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WBF_4$ (9) und $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCl$, allerdings näher bei 9: $CF_3SO_3^-$ ist ein viel schwächerer σ-Donor als Cl^-, aber ein besserer Ligand als BF_4^- [149].

Die einzähnige Koordination des $CF_3SO_3^-$ über den Sauerstoff erniedrigt die lokale Symmetrie der SO_3-Gruppe von C_{3v} auf C_s. Dadurch treten im IR-Spektrum statt zwei S-O-Valenzschwingungen (E, A_1) drei ν(SO)-Absorptionen (A'', A', A'^2) auf (s. Abb. 3, Seite 45). Die C_{3v}-Symmetrie der CF_3-Gruppe bleibt dabei im wesentlichen erhalten; die ν(CF)-Banden (A_1, E) für das an das Metall gebundene $CF_3SO_3^-$ verändern ihre Lage im Vergleich zum freien $CF_3SO_3^-$-Ion kaum; die ν_{as}(CF)-E-Frequenz spaltet bei der Koordination nicht bzw. nur unwesentlich auf.

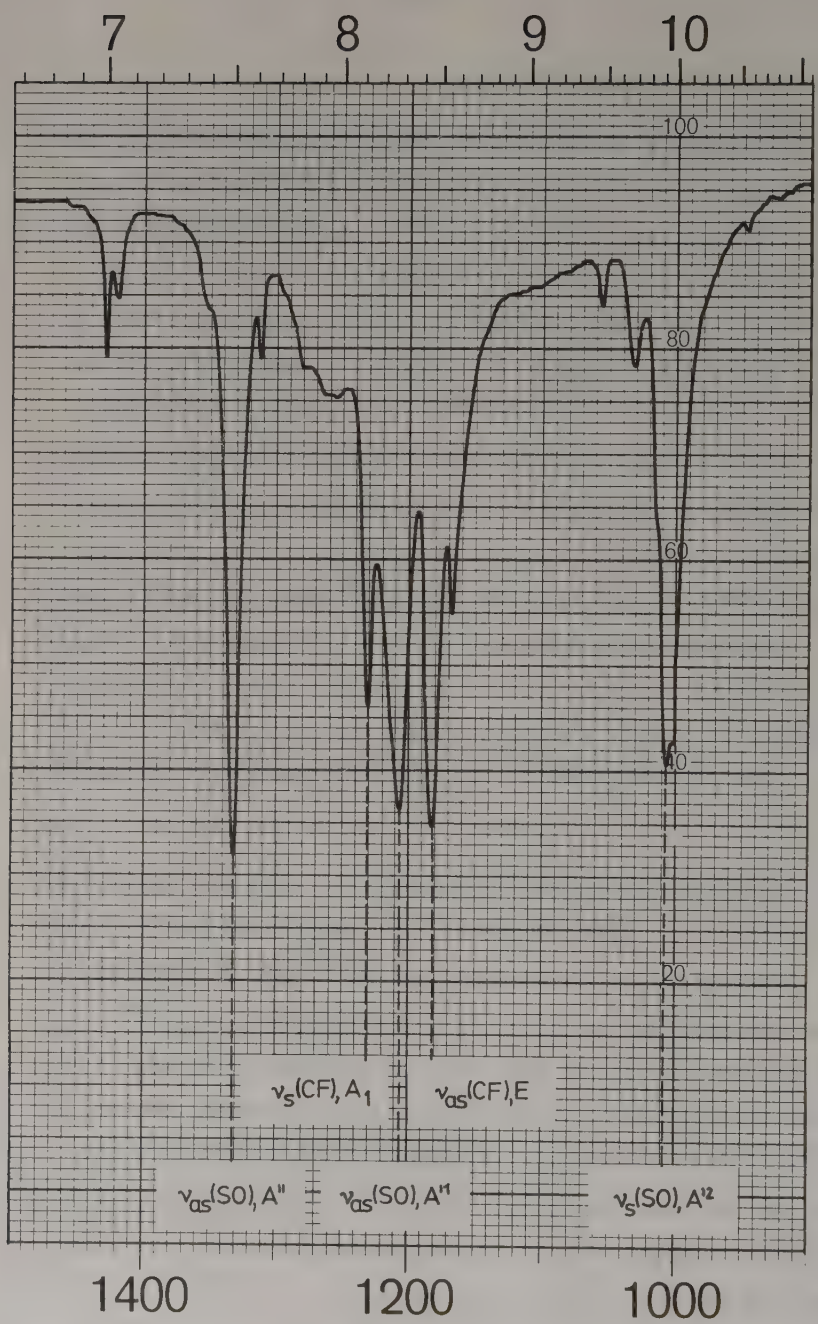


Abb. 3: IR-Spektrum von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WO_3SCF_3$ (9) im Bereich 1500 - 900 cm^{-1} (KBr)

Aus den in Tabelle 5, Seite 47 zusammengestellten ν(SO)- und ν(CF)-Daten der Verbindung 9 und einiger Vergleichsverbindungen ergibt sich in Übereinstimmung mit den für das koordinierte BF_4^- gefundenen Gesetzmäßigkeiten (vgl. Teil B/3.3.2.3., Seite 25):

1. Je fester das $CF_3SO_3^-$ an das Übergangsmetall gebunden ist, desto weiter verschiebt sich die im wesentlichen der Streckschwingung zwischen dem S- und dem koordinierenden O-Atom zuzuordnende A^{12} -Bande zu tieferen Wellenzahlen.
2. Die Aufspaltung der A^{11} - und A^{11} -Komponenten von ν_{as}(SO) wächst bei stärkerer $CF_3SO_3^-$-Koordination.
3. Die Lage der IR-Absorptionen für das $CF_3SO_3^-$ in CH_2Cl_2 beweist, daß das Anion in Lösung nicht abdissoziiert.

Nr.	Verbindung	ν_{as}(SO)[cm^{-1}]	ν_{s}(CF)[cm^{-1}]	ν_{as}(CF)[cm^{-1}]	ν_{s}(SO)[cm^{-1}]	Phase	Ref.
		E	A_1	E	A_1		
	$Na^+CF_3SO_3^-$	1280 → A'' / A'''	1230	1168	1035	Nujol	149
			A_1	E	A'^2		
	$CoL_4(O_3SCF_3)_2$ [a.]	1310 1240	1230	1170	1040	Nujol	149
9	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WO_3SCF_3$	1331 1207	1231	1181	1007	Nujol	
		1340 1201	1233	sh	999	CH_2Cl_2*	

a. L = Pyridin

*Nicht angegebene ν_{as}(CF)-Bande ist als langwellige Schulter der A''' -Absorption bei 1201 cm^{-1} zu erkennen.

Tab. 5: ν(SO)- und ν(CF)-Daten der Verbindung 9 und einiger Vergleichsverbindungen

C. Neue lewissaure Carbonylverbindungen von Übergangsmetallen: Anwendung in der präparativen metallorganischen Chemie

1. Einleitung

Die wichtigsten, allgemein anwendbaren Synthesen für kationische Carbonylkomplexe beruhen im Grund auf ein und demselben Reaktionsprinzip. In einem "Eintopfverfahren" wird die bei der Abstraktion eines basischen Liganden B^- durch eine Lewissäure S "freiwerdende" Koordinationsstelle von einem gleichzeitig anwesenden, neutralen Donor Y besetzt [vgl. (22)]:

$$L_n(OC)_mM\text{-}B + S + Y \longrightarrow [L_n(OC)_mMY]^+X^- \quad (X \hat{=} B{\cdot}S) \qquad (22)$$

Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, daß das komplexe Kation $[L_n(OC)_mMY]^+$ mit dem jeweiligen, bei der Reaktion anfallenden Gegenion $X^- = (B{\cdot}S)^-$ in der Regel kein stabiles, isolierbares Salz bildet und daher oft ein Austausch des Anions erforderlich ist. Durch Verwendung einer kationischen Lewissäure S^+X^- kann man diese Schwierigkeit umgehen [vgl. (23)]:

$$L_n(OC)_mM\text{-}B + S^+X^- + Y \longrightarrow [L_n(OC)_mMY]^+X^- + B{\cdot}S \qquad (23)$$

Allerdings ist in diesem Fall die Abtrennung des Base-Säure-Addukts $B{\cdot}S$ möglicherweise problematisch. Beide Varianten versagen, wenn der gewünschte Ligand Y mit der zur Verfügung stehenden Lewissäure S bzw. S^+ reagiert.

Y kann ein guter oder schlechter σ- bzw. π-Donor sein. Falls die mit "schwachen" Liganden Y (z.B. CH_3CN, H_2O, Aceton, THF) nach (22) bzw. (23) hergestellten Systeme isolierbar sind, stehen in ihnen "Ausgangssubstanzen" zur Verfügung, aus denen man durch Substitution neue komplexe Kationen erhalten kann [vgl. (24)]:

$$[L_n(OC)_mMY]^+X^- + Y' \longrightarrow [L_n(OC)_mMY']^+X^- + Y \qquad (24)$$

Allerdings ist diese Synthese auf Donoren Y' beschränkt, die die beste, zur Zeit einführbare Abgangsgruppe Y eben noch verdrängen können. Diese Tatsache hat dazu geführt, daß man nach $[L_n(OC)_mMY]^+$-Spezies mit möglichst leicht austretenden Liganden Y sucht; so wurde

1971 das $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe(NCCH_3)]^+$- [50],

1973 das $\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe[(CH_3)_2CO]\}^+$- [51],

1977 das $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe(THF)]^+$- Kation [150,151]

in reiner Form isoliert und für präparative Zwecke genutzt.

Synthesen, die auf dem Austausch des meist photochemisch in Carbonyle eingeführten THF beruhen, sind im Bereich der neutralen Übergangsmetallverbindungen seit langem bekannt[152]. Da in elektronisch und koordinativ gesättigten Carbonylkationen Substitutionsreaktionen durch Neutralliganden nicht wesentlich leichter erfolgen als in nicht oder negativ geladenen Spezies [153], wird man von der "Kationchemie" neue Impulse dann erwarten dürfen, wenn es gelingt, schwächere σ-Donoren als THF koordinativ zu binden.

2. Literaturübersicht

Die Halogenabstraktion aus Metallcarbonylhalogeniden mit Hilfe von Lewissäuren (z.B. $AlCl_3$) war das erste, grundlegende Verfahren zur Darstellung kationischer Carbonylkomplexe [vgl. (25)]:

$$L_n(OC)_mMCl + AlCl_3 + Y \longrightarrow [L_n(OC)_mMY]^+AlCl_4^- \qquad (25)$$

Diese Methode wurde von E.O. Fischer und Mitarbeitern entdeckt (Y = C_2H_4 [154], Y = CO [155]) und von W. Hieber [156] und T. Kruck [157,158] weiterentwickelt. Die dabei intermediär auftretenden Addukte $L_n(OC)_mMCl \cdot AlCl_3$ konnten M. Pańkowski et al. [159] 1972 IR-spektroskopisch nachweisen.

In der Folgezeit variierten zahlreiche Arbeitsgruppen dieses Syntheseprinzip durch Verwendung anderer Lewissäuren $S^{(+)}$ bzw. verschiedener, sauer oder oxidativ spaltbarer Koordinationsverbindungen $L_n(OC)_mM\text{-}B$:

$S^{(+)}$ = Ag^+ 28,30,51,150,160,165,168-170,172-174)
H^+, O_2 29)
$(C_6H_5)_3C^+$ 18,19)
$(CH_3)_3O^+$ 19)
Anode 17)
Fe^{3+} 50)
$AlCl_3$ 161,162)
NO^+ 163,164,167,171)
$[Ru(2.2'\text{-Dipyridyl})_2Cl_2]^+$, $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)]_4^+$ 166)

B = Hal [19,28,30,150,160-162,164,165,167-170,172]

Alkyl [19]

$Fe(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)$ [17,18,28,29,50,51,166]

$M(CO)_5$ (M = Mn, Re) [163,171]

$Mo(CO)_3(\eta^5\text{-}C_5H_5)$, $Mo(CO)_3(\eta^5\text{-}C_9H_7)$ [173,174]

Folgende σ- und π-Donoren wurden als Ligand Y eingesetzt:

Y = CO [19,29,50,51,160]

RNC [19,172]

R_3PCH_2 [151]

NR_3 [29,175]

Pyridin [19,29,50,160,171,172]

RCN [17,19,50,51,160-164,166-169,171,174,175]

PR_3, $P(OR)_3$ [19,29,50,51,160,162,171,174,175]

AsR_3, SbR_3 [51,162,175]

H_2O [19,29,170]

$(CH_3)_2CO$ [17,50,51,170,175]

THF [28,150]

R_2S [17,19,29,50,51]

SO_2 [170]

NSF_3, N_4S_4, $PF_2N(CH_3)_2$, CH_3OH [170]

Alkene [18,28,30,150,165,174]

Alkine [30,173,174]

$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2FeJ$ [51]

Einige Autoren isolierten dabei eine $[L_n(OC)_mMY]^+$-Spezies mit einer leicht substituierbaren Gruppe Y [Y = CH_3CN [50,171,174], H_2O [19], $(CH_3)_2CO$ [51], THF [150,151], SO_2 [170]] und verwendeten sie für die Synthese weiterer komplexer Kationen.

3. Präparative Anwendungen von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MX$ (M = Mo, W; X = BF_4, PF_6)

3.1. Vorbemerkung

Die von uns hergestellten Verbindungen 1 bis 5 setzen sich mit Neutralliganden Y analog zur Reaktionsgleichung (1), Seite 9 um [vgl. (26)]:

$$L_n(OC)_mMX + Y \longrightarrow [L_n(OC)_mMY]^+X^- \quad (26)$$

Alle Nachteile, die den anderen, bis heute bekannten Methoden zur Synthese von Carbonylkationen anhaften, entfallen bei diesem Verfahren:

1. Da Tritylsalze $(C_6H_5)_3C^+X^-$ mit einer großen Zahl verschiedener Anionen bekannt sind, ist X^- in dem gebildeten $[L_n(OC)_mMY]^+X^-$ relativ frei wählbar.
2. Es treten keine Nebenprodukte auf; damit erübrigen sich aufwendige Trennverfahren.
3. Zu einer "Blockierung" des eingesetzten Nukleophils Y durch eine gleichzeitig vorhandene, nicht metallorganische Lewissäure kann es nicht kommen.
4. BF_4^-- bzw. PF_6^--Ionen sind ideale "leaving groups"[176]; es ist möglich, auch sehr schwache Donoren Y umzusetzen.
5. Aufgrund der großen Reaktivität der Systeme, kann man - im Gegensatz zu den oft unter drastischen Bedingungen (hohe Temperatur, hoher Druck) ablaufenden "klassischen" Verfahren - schonend, bei tiefer Temperatur arbeiten;

auch thermodynamisch instabile, bei Raumtemperatur zerfallende Moleküle werden zugänglich.

6. Die Synthesen verlaufen in der Regel völlig eindeutig und quantitativ. Bei den Bedingungen, unter denen eine X^--Substitution erfolgt, werden noch keine anderen, vorhandenen Liganden ausgetauscht.

3.2. Literaturübersicht

Einige neuere Arbeiten[54,55,175] über die Substitution von koordiniertem ClO_4^- in $(OC)_{5-n}L_nMnOClO_3$ durch relativ starke σ-Donoren (z.B. PR_3) sind in diesem Zusammenhang von Interesse (vgl. Teil B/2, Seite 13).

3.3. Synthese kationischer Carbonylkomplexe: Nukleophile Substitution von X^- in $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MX$ durch Neutralliganden Y (M = Mo, W; X = BF_4, PF_6)

3.3.1. Y = Kohlenmonoxid: $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4Mo]^+BF_4^-$
Y = Ethylen: $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_2H_4)]^+BF_4^-$

3.3.1.1. Darstellung

Leitet man in eine Lösung von Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdäntetrafluoroborat (1) in CH_2Cl_2 bei Temperaturen zwischen -30°C und +20°C getrocknetes Kohlenmonoxid ein, so entsteht Tetracarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdäntetrafluoroborat [vgl. (27)]:

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4 + CO \longrightarrow [(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4Mo]^+BF_4^- \qquad (27)$$

Die Reaktion zwischen $\underline{\underline{1}}$ und Ethylen verläuft analog und ergibt Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylethylenmolybdäntetrafluoroborat [vgl. (28)]:

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4 + C_2H_4 \longrightarrow [(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_2H_4)]^+BF_4^- \quad (28)$$

$\underline{\underline{10}}$

Durch Umsetzung von CO bzw. C_2H_4 mit $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoCl$ und $AlCl_3$ im Autoklaven (CO: 240 at, 60-70°C; C_2H_4: 80 at, 20°C) stellten E.O. Fischer et al. die Carbonylkationen $\underline{\underline{6}}$[155] bzw. $\underline{\underline{10}}$[154] in mäßiger Ausbeute (38% bzw. 24%) her. Unser Verfahren liefert ohne Anwendung von Druck oder Temperatur in beiden Fällen Ausbeuten von ca. 80%.

H. Ernst setzte in der Reaktion nach (28) statt C_2H_4 weniger gut koordinierende Alkene[177] ein und konnte eine Reihe bisher nicht zugänglicher, thermodynamisch instabiler, kationischer Olefinkomplexe des Molybdäns isolieren[178].

3.3.1.2. Chemische und physikalische Eigenschaften

Die ^{1}H-NMR- und IR-Daten der Verbindungen $\underline{\underline{6a}}$ und $\underline{\underline{10}}$ sind, zusammen mit den Werten für die durch thermische Zersetzung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MX$ (M = Mo, W; X = BF_4, PF_6) erhaltenen Tetracarbonylkationen $\underline{\underline{6b}}$, $\underline{\underline{7a}}$, $\underline{\underline{7b}}$ (s. Teil B/3.3.2.1., Seite 21), in Tabelle 6, Seite 58 und Tabelle 7, Seite 59 aufgeführt. Es ergibt sich eine relativ gute Übereinstimmung mit der Literatur (vgl. Tabelle 12, Seite 100). Allerdings finden wir für die $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4M]^+X^-$-Spezies, im Einklang mit der Theorie für ein C_{4v}-Tetracarbonyl[179], nur zwei ν(CO)-Banden (A_1, E). Die

dritte von E.O. Fischer et al.[155] beobachtete IR-Absorption [1980 cm^{-1} (M = Mo) bzw. 1965 cm^{-1} (M = W)] dürfte auf eine Reaktion der Carbonylkationen mit Br^- im KBr-Preßling zurückzuführen sein, bei der $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MBr$ entsteht [ν(CO): 2039, 1971, 1934 cm^{-1} (M = Mo) bzw. 2030, 1954, 1915 cm^{-1} (M = W)(KBr)].

3.3.2. Y = Phosphin: $\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo[P(C_6H_5)_3]\}^+BF_4^-$
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(PCl_3)]^+BF_4^-$

3.3.2.1. Darstellung

Mit elektronenreichen oder elektronenarmen Phosphinen reagiert Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdäntetrafluoroborat (11) in CH_2Cl_2 bei -30°C unter Bildung von Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylphosphinmolybdäntetrafluoroboraten [vgl. (29)]:

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4 + PR_3 \longrightarrow [(\eta\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(PR_3)]^+BF_4^- \qquad (29)$$

11 R = C_6H_5
12 R = Cl

Bei der Umsetzung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoCl$ mit $P(C_6H_5)_3$ und $AlCl_3$ entstehen Gemische aus dem Tricarbonylkation 11 und $\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Mo[P(C_6H_5)_3]_2\}^+$, die nicht getrennt werden können. P.M. Treichel und Mitarbeiter[162] stellten 11 in Form des PF_6^--Salzes daher über einen Umweg aus $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2[P(C_6H_5)_3]MoCl$, CO und $AlCl_3$ im Autoklaven her (85 at, 70°C; Ausbeute: 41%). Die von uns angewendete Methode ergibt 11 in glatter Reaktion und einer Ausbeute von 99%.

3.3.2.2. Chemische und physikalische Eigenschaften

Bei den Verbindungen $\underline{\underline{11}}$ und $\underline{\underline{12}}$ handelt es sich um thermodynamisch stabile Substanzen, die bei Raumtemperatur, im Dunkeln, lange ohne Zersetzung gelagert werden können. Der Trichlorphosphankomplex $\underline{\underline{12}}$ ist allerdings äußerst hydrolyseempfindlich.

Die ^{1}H-NMR- und IR-Daten von $\underline{\underline{11}}$ und $\underline{\underline{12}}$ sind in Tabelle 6, Seite 58 bzw. Tabelle 7, Seite 59 angegeben. Die ν(CO)-Absorptionen für das Triphenylphosphintricarbonylkation $\underline{\underline{11}}$ stimmen mit den aus der Literatur bekannten Werten ungefähr überein (vgl. Tabelle 12, Seite 100).

PCl_3 ist ein viel besserer π-Akzeptor[180] und ein etwas schlechterer σ-Donor als $P(C_6H_5)_3$[181]. Daher werden in Verbindung $\underline{\underline{12}}$ im Vergleich zu $\underline{\underline{11}}$ die C-O-Valenzschwingungen bei höherer Frequenz und das ^{1}H-NMR-Signal für den C_5H_5-Ring bei niedrigerem Feld beobachtet[71]. Die Lage der ν(PCl)-Banden im IR-Spektrum des PCl_3-Komplexes $\underline{\underline{12}}$ ist normal[182,183].

3.3.3. Y = Diphenylacetylen: $\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)Mo[C_2(C_6H_5)_2]_2\}^+BF_4^-$
$\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)W[C_2(C_6H_5)_2]_2\}^+BF_4^-$

3.3.3.1. Darstellung

Die Umsetzung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MBF_4$ ($\underline{1}$: M = Mo; $\underline{2}$: M = W) mit Diphenylacetylen in CH_2Cl_2 zwischen -30°C und +20°C ergibt unter Austritt von zwei CO Bis(alkin)-Kationen [vgl. (30)]:

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MBF_4 + 2\,C_2(C_6H_5)_2 \longrightarrow \{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)M[C_2(C_6H_5)_2]_2\}^+BF_4^- + 2\,CO \quad (30)$$

$$\underline{\underline{13}}\ M = Mo$$

$$\underline{\underline{14}}\ M = W$$

Da das freigesetzte CO mit noch nicht verbrauchtem $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MBF_4$ nach (27) $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4M]^+BF_4^-$ bildet, entstehen die Produkte $\underline{\underline{13}}$ bzw. $\underline{\underline{14}}$ nur in Ausbeuten von etwa 30% und müssen durch Umkristallisieren gereinigt werden. Ein bei der Reaktion möglicherweise als Zwischenstufe auftretendes Mono(alkin)-Kation $\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3M[C_2(C_6H_5)_2]\}^+BF_4^-$ verliert offensichtlich sehr leicht CO und kann nicht isoliert werden[184].

Die Verbindung $\underline{\underline{13}}$ wurde 1977 von M. Green et al.[173,174] unabhängig von uns durch Umsetzung von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2$ mit Ag^+ und $C_2(C_6H_5)_2$ synthetisiert. Andere Autoren beschrieben 1979 weitere Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl-bis(alkin)-Komplexe vom Mo[185] und W[184].

K.Sünkel übertrug inzwischen das von uns entwickelte Verfahren zur Darstellung von Carbonylkationen auf PR_3- bzw. $P(OR)_3$-substituierte Systeme. Deren Reaktion mit Acetylenen ergab eine Reihe neuer Mono(alkin)-Carbonylverbindungen[186].

Nr.	Verbindung	$\delta_{C_5\underline{H}_5}$ [ppm]	$\delta_{C\underline{H}_x}$ [ppm]	$\delta_{C_5\underline{H}_5}$ [ppm]	$\delta_{C\underline{H}_x}$ [ppm]	$\delta_{C_5\underline{H}_5}$ [ppm]	$\delta_{C\underline{H}_x}$ [ppm]
		(CD_2Cl_2)		$[(CD_3)_2CO]$		(CD_3CN)	
6a	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4Mo]^+BF_4^-$			6,53 s		6,15 s	
6b	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4Mo]^+PF_6^-$			6,55 s		6,13 s	
7a	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4W]^+BF_4^-$			6,65 s		6,22 s	
7b	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4W]^+PF_6^-$			6,67 s		6,23 s	
10	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_2H_4)]^+BF_4^-$			6,35 s	3,65 s		
11	$\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo[P(C_6H_5)_3]\}^+BF_4^-$	5,77 s	~7,67 m	6,13 s	~7,70 m		
12	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(PCl_3)]^+BF_4^-$			6,67 s (-60°C)			
13	$\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)Mo[C_2(C_6H_5)_2]_2\}^+BF_4^-$	6,20 s	~7,68 m	6,61 s	~7,61 m		
14	$\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)W[C_2(C_6H_5)_2]_2\}^+BF_4^-$	6,35 s	~7,68 m	6,77 s	~7,53 m		
15	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(CH_3CN)]^+BF_4^-$	6,00 s	2,54 s				
16	$\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo[(CH_3)_2CO]\}^+BF_4^-$	6,11 s	2,39 s	6,36 s	2,47 s*		

*in $(CH_3)_2CO$ [koordiniertes $(CH_3)_2CO$ tauscht mit dem Solvens aus[51]].

Tab. 6: ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 6, 7 und 10 - 16 (interner Standard TMS)

Nr.	Verbindung	ν(C≡O) [cm^{-1}] (Nujol)	(CH_2Cl_2)	(CH_3CN)	andere Valenzschwing. [cm^{-1}] (Nujol)
6a	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4Mo]^+BF_4^-$	2119, sh 2033	2123, 2038	2123, 2039	
6b	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4Mo]^+PF_6^-$	2123, 2033	2122, 2040	2122, 2038	
7a	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4W]^+BF_4^-$	2116, sh 2017		2121, 2028	
7b	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4W]^+PF_6^-$	2121, 2020	2121, 2021	2120, 2028	
10	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_2H_4)]^+BF_4^-$	2104, 2053, 2001	2109, 2061, 2007	2109, 2063, 2012	ν(C=C): 1511
11	$\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo[P(C_6H_5)_3]\}^+BF_4^-$	2056, 1998, 1955	2062, 2001, 1975		
12	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(PCl_3)]^+BF_4^-$	2083, 2034, 2008	2089, 2035, 2008	2089, 2037, 2005	$\nu(PCl)_s$: 538 $\nu(PCl)_{as}$: 512
13	$\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)Mo[C_2(C_6H_5)_2]_2\}^+BF_4^-$	2088; $\nu(^{13}CO)$: 2040	sh 2074		ν(C≡C): 1741
14	$\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)W[C_2(C_6H_5)_2]_2\}^+BF_4^-$	2093; $\nu(^{13}CO)$: 2044	sh 2079		ν(C≡C): 1740
15	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(CH_3CN)]^+BF_4^-$	2072, 1988, 1963	2076, 1997		ν(C≡N): 2300
16	$\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo[(CH_3)_2CO]\}^+BF_4^-$	2067, 1993, 1960	2072, 1987		ν(C=O): 1660

Tab. 7: IR-Daten der Verbindungen 6, 7 und 10 - 16

3.3.3.2. Chemische und physikalische Eigenschaften

Bis heute sind nur wenige mononukleare, kationische Alkincarbonylkomplexe bekannt[30,173,174,184-188]. Unter ihnen nehmen die Verbindungen 13 und 14 insofern eine Sonderstellung ein, als es sich um formale 16-Elektronen-Spezies handelt. Die für ein Monocarbonyl äußerst hohe ν(CO)-Frequenz und die Tieffeldverschiebung des $\delta_{C_5\underline{H}_5}$-^{1}H-NMR-Signals (vgl. Tabelle 6, Seite 58 und Tabelle 7, Seite 59) sprechen für eine Elektronenmangel-Konfiguration am Metall[71]. Aus Untersuchungen an elektronisch ungesättigten Mono-[189,190] und Bis(alkin)-Komplexen[191,192] weiß man allerdings, daß auch terminal koordinierende Acetylene mehr als zwei π-Elektronen in eine Bindung zu einem Übergangsmetall einbringen können[193].

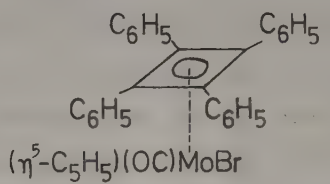
Für die ^{1}H-NMR- und IR-Daten von 13 ergibt sich eine relativ gute Übereinstimmung mit der Literatur (vgl. Tabelle 12, Seite 100). Die beobachteten ^{13}C-O-Valenzschwingungen haben die der natürlichen ^{13}C-Konzentration entsprechende Intensität; ihre Lage deckt sich ziemlich genau mit dem nach der vereinfachten Beziehung $\nu(^{13}CO) = 0{,}978 \cdot \nu(^{12}CO)$ berechneten Wert[194]. Die Tatsache, daß die ν(C≡C)-Banden bei sehr niedriger Wellenzahl erscheinen, dürfte eine Folge der starken, Elektronendichte aus beiden bindenden π-Orbitalen des Alkins abziehenden Donor-Wechselwirkung mit dem Übergangsmetall sein und ist typisch für diese Verbindungsklasse[191,194].

Im Gegensatz zu 14 reagiert 13 mit Br^- (z.B. im KBr-Preßling) im Verlauf weniger Minuten unter auffälliger, bathochromer Verschiebung der ν(CO)-Absorption um $\Delta\nu$= 120 cm^{-1}. Wir nehmen an, daß dabei Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl-η^4-tetraphenyl-

cyclobutadienmolybdänbromid[195] gebildet wird [vgl. (31)]:

$$\left[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)Mo(C_6H_5C{\equiv}CC_6H_5)_2\right]^+ + Br^- \longrightarrow$$

ν(CO): 2088 cm^{-1}



(31)

ν(CO): 1968 cm^{-1}

3.3.4. Y = Acetonitril: $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(CH_3CN)]^+BF_4^-$
Y = Aceton: $\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo[(CH_3)_2CO]\}^+BF_4^-$

3.3.4.1. Darstellung

Die Reaktion von Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdäntetrafluoroborat (15) mit Acetonitril in CH_2Cl_2 bei -30°C liefert praktisch quantitativ Acetonitriltricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdäntetrafluoroborat [vgl. (32)]:

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4 + CH_3CN \longrightarrow \left[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(CH_3CN)\right]^+BF_4^- \quad (32)$$

16

Der entsprechende Acetonkomplex entsteht auf die gleiche Art und Weise [vgl. (33)]:

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4 + (CH_3)_2CO \longrightarrow \left\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo\left[(CH_3)_2CO\right]\right\}^+BF_4^- \quad (33)$$

16

Die Verbindungen 15 und 16 können aus der Reaktionslösung mit n-Pentan analysenrein, in Form eines feinkristallinen, orangegelben (15) bzw. roten (16) Niederschlags ausgefällt werden.

3.3.4.2. Chemische und physikalische Eigenschaften

Während 15 sich gegenüber H_2O inert verhält, reagiert 16 sofort unter Bildung eines Aquokomplexes (vgl. Teil C/3.3.6., Seite 66).
In der Reihe

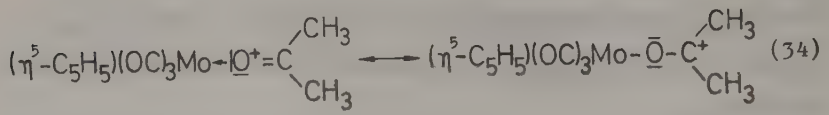
$$CH_3CN > H_2O > (CH_3)_2CO$$

nimmt die σ-Donorstärke von links nach rechts ab.

Die ^{1}H-NMR- und IR-Daten der Komplexe 15 und 16 sind in Tabelle 6, Seite 58 bzw. Tabelle 7, Seite 59 aufgeführt. Die hohen ν(CO)- und $\delta_{C_5H_5}$-Werte sind charakteristisch für kationische η^5-Cyclopentadienyltricarbonylsysteme[71]. Die Acetonitril-Spezies 15 wurde nach uns von S. Fadel et al.[196] auf einem anderen Weg synthetisiert; die von ihnen angegebenen Wellenzahlen für die C-O-Valenzschwingungen differieren allerdings erheblich gegenüber den von uns beobachteten Absorptionen (vgl. Tabelle 12 , Seite 100).

Die ν(CN)-Bande erscheint in 15 höher als in freiem Acetonitril [ν(CN): 2255 cm^{-1} (Nujol)]; die Koordination des CH_3CN über den Stickstoff führt zu einer Verstärkung der σ-Bindung zwischen C und N[128,197]. Eine dicht neben dem ν(CN)-Signal liegende, schwache Absorption bei 2326 cm^{-1} ist eine Kombinationsbande der symmetrischen CH_3-Deformation (A_1) mit der symmetrischen C-C-Streckschwingung (A_1) des CH_3CN[169,198].

Die ν(C=O)-Frequenz für das koordinierte $(CH_3)_2CO$ in $\underline{\underline{16}}$ ist im Vergleich zu der des freien Moleküls [ν(C=O): 1718 cm^{-1} (Nujol)] bathochrom verschoben; die Ursache dafür dürfte die Stabilisierung des Komplexes durch Resonanz mit einer Oxocarbenium-Form sein[51] [vgl. (34)]:

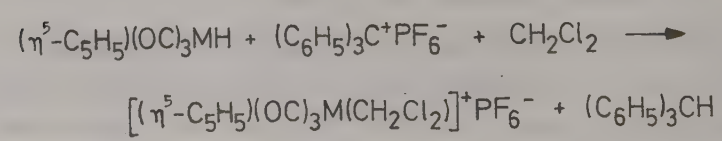


$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo\text{-}\underline{O}^+{=}C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \longleftrightarrow (\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo\text{-}\bar{\underline{O}}\text{-}C^+\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \qquad (34)$$

3.3.5. Y = Methylenchlorid: $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(CH_2Cl_2)]^+PF_6^-$ $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W(CH_2Cl_2)]^+PF_6^-$

3.3.5.1. Darstellung

Bei der Synthese des PF_6^--Komplexes $\underline{\underline{3}}$ (vgl. Teil B/3.3.1.1., Seite 19) muß der angegebene Temperaturbereich genau eingehalten werden. Die Umsetzung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MH$ (M = Mo, W) mit $(C_6H_5)_3C^+PF_6^-$ in CH_2Cl_2 bei tieferen Temperaturen (-40°C) führt nämlich zur Bildung von Methylenchloridkomplexen [vgl. (35)]:



$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MH + (C_6H_5)_3C^+PF_6^- + CH_2Cl_2 \longrightarrow [(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3M(CH_2Cl_2)]^+PF_6^- + (C_6H_5)_3CH \qquad (35)$$

$\underline{\underline{17}}$ M = Mo

$\underline{\underline{18}}$ M = W

Die Verbindungen 17 und 18 sind in CH_2Cl_2 schwerlöslich; sie fallen in Form eines feinkristallinen, roten Niederschlags analysenrein und in Ausbeuten über 90% an.

CH_2Cl_2 ist genauso wie PF_6^- [72] ein sehr schlechter Ligand (vgl. Teil B/3.3.2.3., Seite 31). Obwohl die Existenz von CH_2Cl_2-Komplexen in Lösung schon oft postuliert wurde[17-20], konnte eine derartige Spezies bisher noch nie in Substanz isoliert werden.

Offensichtlich stehen 17 bzw. 18 und die entsprechenden Hexafluorophosphato-Systeme miteinander in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht [vgl. (36)]:

$$\left[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3M(CH_2Cl_2)\right]^+PF_6^- \qquad (36)$$

$$\begin{array}{l} T > -5^\circ C\ (M = Mo) \\ T > +10^\circ C\ (M = W) \end{array} \Big\| \; T = -40^\circ C$$

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MPF_6 + CH_2Cl_2$$

Der Wolframkomplex 18 ist im Vergleich zur Molybdän-Spezies 17 stabiler; seine Umwandlung in $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WPF_6$ erfolgt langsam und in einem Temperaturbereich ($> +10^\circ C$), bei dem bereits eine merkliche Zersetzung unter Bildung von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4W]^+PF_6^-$ (7b) zu beobachten ist (vgl. Teil B/3.3.2.1., Seite 21). Aus diesem Grund konnte die dem Molybdänkomplex 3 analoge Wolfram-PF_6^--Verbindung bisher nicht

in reiner Form isoliert, sondern nur ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [$\delta_{C_5\underline{H}_5}$ = 6,21 ppm (CD_2Cl_2)].

3.3.5.2. Chemische und physikalische Eigenschaften

Die Bindung zwischen dem Übergangsmetall M und dem CH_2Cl_2-Liganden ist in 17 (M = Mo) viel schwächer als in 18 (M = W). Das Element aus der dritten Übergangsperiode (W) ist im Vergleich zu dem aus der zweiten (Mo) in einem aciden System der bessere σ-Akzeptor. Einen ähnlichen Trend beobachteten R.R. Schrock et al.[199] beim Vergleich einander entsprechender lewissaurer Verbindungen des Nb bzw. Ta.

17 gibt, im Gegensatz zu 18, bei Raumtemperatur in Nujol innerhalb einiger Minuten, im Festzustand unter Hochvakuum im Verlauf weniger Stunden das koordinierte CH_2Cl_2 ab, wobei der PF_6^--Komplex 3 entsteht. Ein ähnliches Verhalten zeigen die von R. Mews[170] 1975 synthetisierten $[(OC)_5M(SO_2)]^+AsF_6^-$-Spezies (M = Mn, Re), die im Hochvakuum das über den Schwefel gebundene SO_2 unter Bildung von $(OC)_5MF\cdot AsF_5$ verlieren.

Die ν(CO)-Banden für 18 sind in Tabelle 9, Seite 72 angegeben; ihre Lage ist typisch für kationische Wolframtricarbonyle.

Die Koordination des CH_2Cl_2 in 17 und 18 über ein Cl-Atom ist IR-spektroskopisch eindeutig nachweisbar: Die C-Cl-Valenzschwingungen des freien CH_2Cl_2 [$\nu(CCl)_{as}$ (B_1): 741 cm^{-1}, $\nu(CCl)_s$ (A_1): 708 cm^{-1} (Nujol)] sind in den IR-Spektren der Verbindungen $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3M(CH_2Cl_2)]^+PF_6^-$ verschwunden; dafür treten zwei neue Absorptionen (2 A') auf:

$\underline{\underline{17}}$ (M = Mo), ν(CCl) (2 A'): 757, 629 cm^{-1} (Nujol)

$\underline{\underline{18}}$ (M = W), ν(CCl) (2 A'): 760, 616 cm^{-1} (Nujol)

Die C-Cl-Bindung ist

für das koordinierte Cl schwächer (⟶ tiefe A'-Bande),

für das unkoordinierte Cl stärker (⟶ hohe A'-Bande)

als im freien CH_2Cl_2. Die beim Molybdänkomplex $\underline{\underline{17}}$ beobachtete, im Vergleich zur Wolframverbindung $\underline{\underline{18}}$ kleinere Frequenzdifferenz zwischen den beiden ν(CCl)-Absorptionen deutet - ähnlich wie im Fall der E-A_1^1-Aufspaltung für koordiniertes BF_4^- (vgl. Teil B/3.3.2.3., Seite 25) - auf eine weniger feste Bindung des CH_2Cl_2 an das Übergangsmetall (Mo) hin; dieses Ergebnis ist im Einklang mit den experimentellen Befunden.

Für die CH_2Cl_2-Komplexe $\underline{\underline{17}}$ und $\underline{\underline{18}}$ können keine ^{1}H-NMR-Daten erhalten werden, da sie in CD_2Cl_2 praktisch unlöslich sind; in $(CD_3)_2CO$ zersetzen sie sich bereits bei -70°C spontan unter Bildung der d_6-Acetonkomplexe $\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3M[(CD_3)_2CO]\}^+PF_6^-$ (M = Mo, W) (vgl. Teil C/3.3.4., Seite 61) und CH_2Cl_2. Dabei entsteht im Fall der stabileren Wolframverbindung $\underline{\underline{18}}$ interessanterweise als Nebenprodukt (ca. 20%) der Chlorokomplex $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCl$ $\{\delta_{C_5\underline{H}_5}$ = 6,01 ppm $[(CD_3)_2CO]\}$.

3.3.6. Y = Wasser: $[(\eta^5\text{-}C_5\underline{H}_5)(OC)_3\underline{Mo}(\underline{H}_2O)]^+\underline{BF}_4^-$

3.3.6.1. Darstellung

Setzt man festes, feinverteiltes Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdäntetrafluoroborat ($\underline{\underline{1}}$) bei Raumtemperatur in

einem mit feuchtem Inertgas gefüllten Reaktionsgefäß etwa für eine Stunde der Einwirkung von Wasserdampf aus, so entsteht in einer heterogenen Umsetzung Aquotricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdäntetrafluoroborat [vgl. (37)]:

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4 + H_2O \longrightarrow [(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(H_2O)]^+BF_4^- \quad (37)$$

19

Bei längerem Kontakt mit gasförmigem H_2O nimmt der dunkelrote Monoaquokomplex 19 weiteres Wasser auf und geht in ein zinnoberrot gefärbtes Hydrat über [vgl. (38)]:

$$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(H_2O)]^+BF_4^- + n\ H_2O \rightleftharpoons [(\eta\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(H_2O)]^+BF_4^- \cdot n\ H_2O \quad (n\approx 3) \quad (38)$$

20

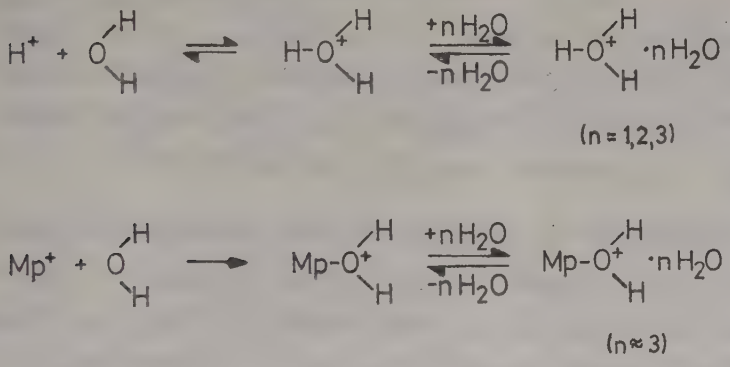
Die Wasseraufnahme von 19 ist reversibel und kann durch Erwärmen auf 65°C bzw. Trocknen im Hochvakuum rückgängig gemacht werden.

3.3.6.2. Chemische und physikalische Eigenschaften

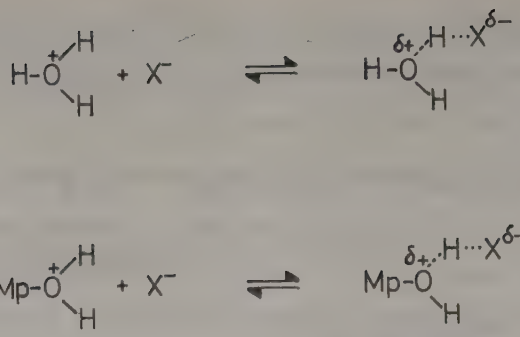
Starke, anorganische Brönsted-Säuren (z.B. $HSbCl_6$) reagieren mit H_2O unter Bildung des aciden Oxoniumions H_3O^+, das in manchen Fällen als sehr beständiges Salz isoliert werden

kann (z.B. $H_3O^+SbCl_6^-$; Schmp.: 174°C)[200]. Bei weiterer Wasseraufnahme entstehen Hydroniumionen (z.B. $H_9O_4^+$) bzw. Säure-Hydrate.

Die Kationkomponente $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]^+$ (= Mp^+) in $\underline{\underline{1}}$ verhält sich als starke, metallorganische Lewissäure gegenüber Wasser ähnlich wie H^+; sie bildet ein stabiles, stark brönsted-saures "metallsubstituiertes Oxoniumion", das sich mit weiterem H_2O zu Hydraten umsetzt [vgl. (39)]:



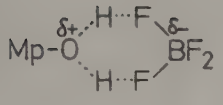
Sehr stabile Oxoniumsalze erhält man nur bei den stärksten Säuren HX (z.B. $HSbCl_6$), deren Anionen praktisch keine Tendenz zur kovalenten Aufnahme von Protonen besitzen. Bei geringerer Acidität von HX (z.B. HBF_4) wird die Oxoniumsalz-Struktur $H_3O^+X^-$ labiler und nähert sich unter Wanderung des H^+ vom Kation zum Anion mehr einer Hydrat-Struktur $H_2O{\cdot}HX$; ein ähnliches Verhalten ist für das Metallo-Oxoniumsalz $[MpOH_2]^+BF_4^-$ ($\underline{\underline{19}}$) zu erwarten [vgl. (40)]:



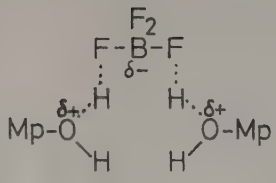
(40)

Die $\delta_{C_5\underline{H}_5}$- und ν(CO)-Werte für die Verbindungen $\underline{\underline{19}}$ und $\underline{\underline{20}}$ sind in Tabelle 8, Seite 71 bzw. Tabelle 9, Seite 72 angegeben. Sie entsprechen den Daten anderer, analog gebauter $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoY]^+$-Komplexe [z.B. $\underline{\underline{15}}$ (Y = CH_3CN) in Tabelle 6, Seite 58 bzw. Tabelle 7, Seite 59).

Im IR-Spektrum von $\underline{\underline{19}}$ fällt auf, daß die O-H-Streckschwingung des H_2O-Liganden [ν(OH): 3370 cm^{-1} (Nujol)] im Vergleich zu freiem Wasser [ν(OH): 3440 cm^{-1} (KBr)] bei tieferen Wellenzahlen erscheint; die Ursache dafür ist die Schwächung der O-H-Bindung durch eine Wechselwirkung der aciden H-Atome des am Übergangsmetall sitzenden H_2O mit den BF_4^--Anionen [vgl. (40)]. Aus einer Analyse der IR-Absorptionen von $\underline{\underline{19}}$ im Bereich der B-F-Valenzschwingungen ergibt sich eindeutig, daß im festen Zustand eine doppelte BF_4^--Koordination über intra- bzw. intermolekulare H-Brücken vorliegt:



bzw.



Doppelt koordiniertes BF_4^-

Als erste Spezies mit zweizähnig gebundenem BF_4^- wurde 1963 Trimethylzinntetrafluoroborat beschrieben[201,202], in dem das Sn die Koordinationszahl 5 hat.

Im Bereich der Übergangsmetallchemie gibt es nur wenig Systeme, in denen doppelt koordinierendes BF_4^- vorliegt; in jedem Fall handelt es sich dabei um eine H-Brücken-Wechselwirkung zwischen dem Anion und Kationen, die H^+-aktive N- oder O-Basen als Ligand enthalten. Für einen Platin-Hydrazin-[203] bzw. einen Molybdän-Aquo-Komplex[204] wurden durch Röntgenstrukturanalyse H···FBF_3-Abstände zwischen 1,84 und 2,07 Å gefunden.

Das von E.O. Fischer et al.[90] synthetisierte Carbin-System $\{[(CH_3)_3P](OC)_3Cr(CCH_3)(H_2O)\}^+BF_4^-$ stellt die erste Carbonylverbindung mit doppelt gebundenem BF_4^- dar. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß in der bereits erwähnten Spezies $[Ni(en)_2(OH_2)(BF_4)]^+$ BF_4^- ebenfalls H-Brücken zwi-

Nr.	Verbindung	$\delta_{C_5\underline{H}_5}$ [ppm] (CD_2Cl_2)	$\delta_{C_5\underline{H}_5}$ [ppm] [$(CD_3)_2CO$]
19	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(H_2O)]^+BF_4^-$	5,96 s	6,20 s
21	$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Mo]_3O\}^+BF_4^-$		6,10 s
22	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_2H_4O)]^+BF_4^-$	6,13 s (-60°C)	6,50 s (-60°C)
23	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_3H_6O)]^+BF_4^-$	6,07 s	6,51 s (-60°C)
24	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_4H_8O)]^+BF_4^-$	6,11 s	6,49 s (-60°C)
25	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_4H_8O_2)]^+BF_4^-$	6,19 s (-60°C)	6,59 s (-60°C)
27a	$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2H\}^+BF_4^-$		6,39 s (-60°C)
27b	$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2H\}^+PF_6^-$		6,38 s (-60°C)
28a	$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W]_2H\}^+BF_4^-$		6,52 s (-60°C)
28b	$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W]_2H\}^+PF_6^-$		6,52 s (-60°C)
29	$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(OC)_6MoW]H\}^+BF_4^-$		6,36 s 6,45 s (-60°C)
30	$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2CH_3\}^+BF_4^-$	5,93 s	6,22 s
31	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2N(C_2H_5)_3]^+BF_4^-$		6,00 s

Tab. 8: $\delta_{C_5\underline{H}_5}$-Daten der Verbindungen 19, 21 - 25, 27 - 31 (interner Standard TMS)

Nr.	Verbindung	ν(CO) [cm^{-1}] (Nujol)	ν(CO) [cm^{-1}] (CH_2Cl_2)
18	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W(CH_2Cl_2)]^+PF_6^-$	2065, 1993, 1959	
19	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(H_2O)]^+BF_4^-$	2074, 2001, 1964	2069, 1990
20	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(H_2O)]^+BF_4^- \cdot n\ H_2O$	2067, 1998, 1973	
21	$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Mo]_2O\}^+BF_4^-$	2021, 1970, 1963, 1875	
22	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_2H_4O)]^+BF_4^-$	2070, 1973	
23	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_3H_6O)]^+BF_4^-$	2068, 1999, 1965	2070, sh 1982
24	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_4H_8O)]^+BF_4^-$	2070, 1989 sh	2068, sh 1978
25	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_4H_8O_2)]^+BF_4^-$	2068, sh 1970	
26	$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2C_4H_8O_2\}^{2+}(BF_4^-)_2$	2067, sh 1966	
27a	$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2H\}^+BF_4^-$	2044, sh 1975 br	
27b	$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2H\}^+PF_6^-$	2044, 1974 br	
28a	$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W]_2H\}^+BF_4^-$	2037, 1960 br	
28b	$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W]_2H\}^+PF_6^-$	2039, 1959 br	
29	$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(OC)_6MoW]H\}^+BF_4^-$	2040, sh 1967 br	
30	$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2CH_3\}^+BF_4^-$	2074, 2053, 2037, 2008, 1993, 1940, 1873	2063, 2015, 1919
31	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2N(C_2H_5)_3]^+BF_4^-$	2022, 1947, 1911	2029, 1951, 1918

Tab. 9: ν(CO)-Daten der Verbindungen 18 - 31

schen dem H_2O-Liganden und den einfach bzw. nicht koordinierten Anionen auftreten[86].

Nur für einen Teil der genannten BF_4^--Verbindungen werden in der Literatur zuverlässige IR-Daten für die ^{11}B-F-Streckschwingungen angegeben; sie sind mit den $\nu(^{11}BF)$-Banden des von uns erhaltenen Aquokomplexes 19 in Tabelle 10 zusammengestellt (vgl. Fußnote, Seite 27).

Nr.	Verbindung	$\nu_{as}(^{11}BF)$ [cm^{-1}] (A_1^1, B_1, B_2)	$\nu_s(^{11}BF)$ [cm^{-1}] (A_1^2)	Phase	Ref.
	$(CH_3)_3SnBF_4$	1170, 1070, 930	746	Nujol	202
	$\{[(CH_3)_3P](OC)_3Cr(CCH_3)(H_2O)\}^+BF_4^-$	1108, 1055, 995	763	Nujol	90
19	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(H_2O)]^+BF_4^-$	1129, 1050, 965	763	Nujol	

Tab. 10: $\nu(^{11}BF)$-Daten der Verbindung 19 und einiger Vergleichsverbindungen

Die doppelte Koordination erniedrigt die lokale Symmetrie des BF_4^--Ions von T_d auf C_{2v}. Dadurch treten im IR-Spektrum statt einer ^{11}B-F-Valenzschwingung (F_2) vier $\nu(^{11}BF)$-Frequenzen (A_1^1, B_1, B_2, A_1^2) auf[90,92] (s. Abb. 4, Seite 74):

Symmetrie	ν_{as}	ν_s
T_d	F_2 (IR, R)	A_1 (R)
↓	↓	↓
C_{2v}	A_1^1, B_1, B_2 (IR, R)	A_1^2 (IR, R)
	IR: Infrarot-aktiv, R: Raman-aktiv	

Die Lage der ν_s-Bande sowie die Größe der Aufspaltung der ν_{as}-Absorption erlaubt, wie im Fall des einfach gebundenen BF_4^- (vgl. Teil B/3.3.2.3., Seite 25), eine Aussage über das Ausmaß der Wechselwirkung des BF_4^- mit dem komplexen Kation; in 19 ist die "Störung" des Anions durch die vom

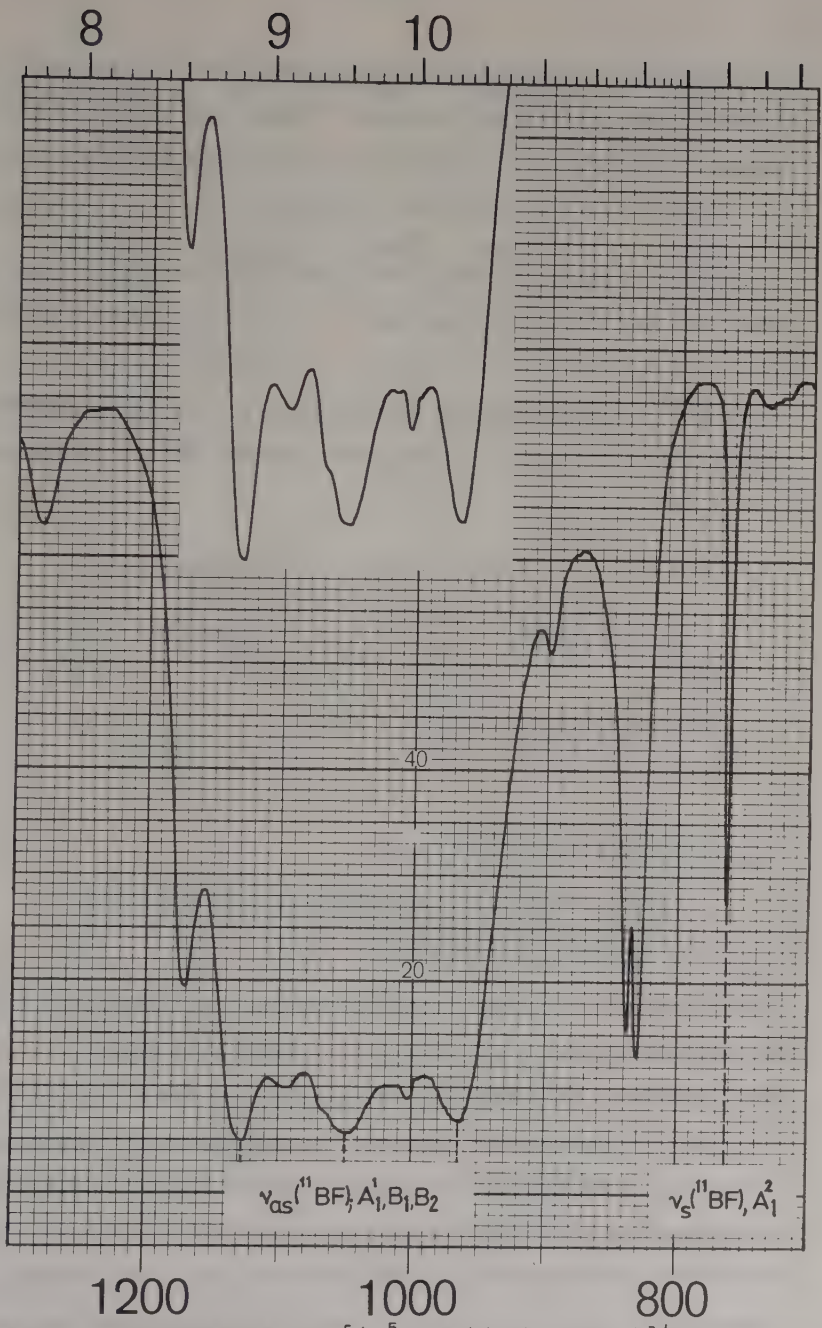


Abb. 4: IR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(H_2O)]^+BF_4^-$ (19) im Bereich 1300 - 700 cm^{-1} (Nujol)

H_2O-Liganden ausgehenden H-Brücken-Bindungen offensichtlich etwas größer als in der von E.O. Fischer et al.[90] beschriebenen Carbin-Spezies. Die stärkste BF_4^--Koordination liegt, wie erwartet, im kovalenten $(CH_3)_3SnBF_4$ vor (vgl. Tabelle 10).

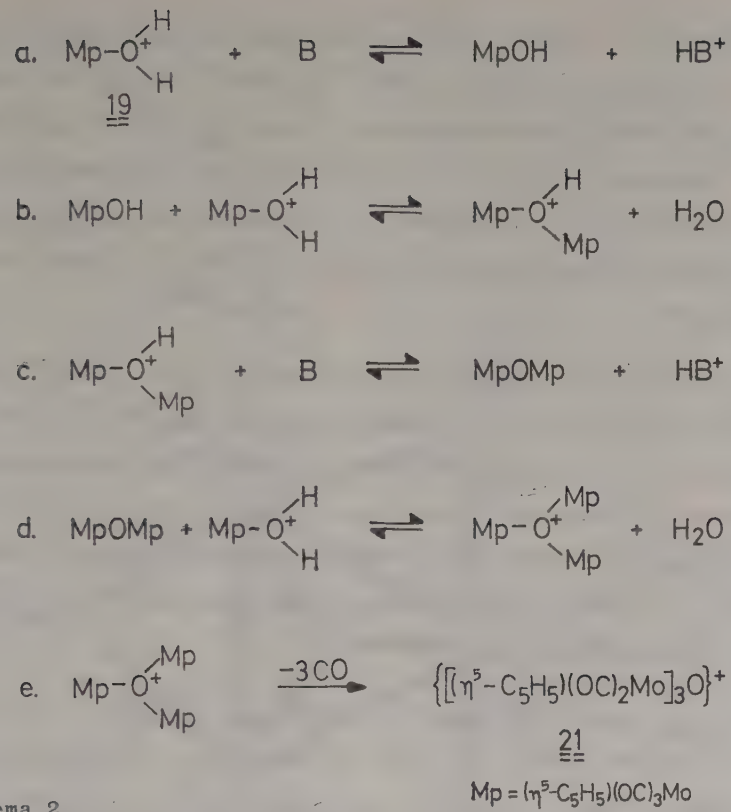
Interessant ist, daß beim Lösen der Verbindung $\underline{\underline{19}}$ in Aceton oder bei der Umsetzung zum Hydrat $\underline{\underline{20}}$ das BF_4^- unter Rückbildung der T_d-Symmetrie freigesetzt wird $\{\underline{\underline{19}}$: $\nu(^{11}BF)$ (F_2): 1054 cm^{-1} $[(CH_3)_2CO]$; $\underline{\underline{20}}$: $\nu(^{11}BF)$ (F_2): 1050 cm^{-1} (Nujol)$\}$. Wasser- bzw. Lösungsmittelmoleküle nehmen seinen Platz ein [vgl. (41)]:

(41)

3.3.6.3. Spezielle Reaktionen

Entstehung und Eigenschaften des Clusters $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Mo]_3O\}^+BF_4^-$

Der Aquokomplex $\underline{\underline{19}}$ ist in Reinsubstanz nur durch eine heterogene Reaktion von $\underline{\underline{1}}$ mit gasförmigem H_2O zugänglich. Arbeitet man in Lösung [z.B. CH_2Cl_2, $(CH_3)_2CO$], so fällt bei der Einwirkung von Wasser ein Produkt an, das mehr oder weniger große Anteile des Clusters $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Mo]_3O\}^+BF_4^-$ ($\underline{\underline{21}}$) enthält. Die Entstehung dieses mehrkernigen Systems, in dem die in $\underline{\underline{19}}$ enthaltenen H-Atome des koordinierten H_2O durch $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo$ (= Mp) ersetzt sind, kann folgendermaßen erklärt werden (vgl. Schema 2):



Schema 2

Die starke Brönsted-Säure $[MpOH_2]^+$ (19) kann, ähnlich wie das Oxoniumion H_3O^+, im System vorhandene, schwache Basen B (z.B. H_2O, Lösungsmittel) reversibel protonieren (Schema 2, a.). Der σ-Donor MpOH verdrängt aus 19 in einer Gleichgewichtsreaktion koordiniertes H_2O (Schema 2, b.). Erneute H^+-Übertragung (Schema 2, c.) und H_2O-Substitution (Schema 2, d.) führt schließlich zur Entstehung eines Tris(metallo)oxonium-Ions $[Mp_3O]^+$, das sich in einem irreversiblen Schritt (Schema 2, e.) unter Austritt von drei CO und Bildung des schwerlöslichen Clusters 21 stabilisiert.

Läßt man in die CH_2Cl_2-Lösung eines kationischen Etherkomplexes $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(R_2O)]^+BF_4^-$ (s. Teil C/3.3.7., Seite 80) sehr langsam H_2O eindiffundieren, fällt $\underline{\underline{21}}$ in Form regelmäßiger, dunkelroter Kristalle an, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen. In diesem Fall wirkt der bei der Umsetzung mit Wasser freiwerdende (cyclische) Ether R_2O als Base B (vgl. Schema 2).

Die Struktur des kationischen Clusters $\underline{\underline{21}}$ ist in Abb. 5, Seite 78 und Abb. 6, Seite 79 wiedergegeben. Es handelt sich um ein gesättigtes System mit 48 Valenzelektronen. Die drei Mo-Atome und der μ_3-Sauerstoff bilden ein verzerrtes Tetraeder; der Mo-O-Abstand beträgt 2,0 Å. Von den sechs im Molekül vorhandenen CO sind drei terminal und drei in Form einer leicht unsymmetrischen Brücke angeordnet.

Die $\delta_{C_5\underline{H}_5}$- und ν(CO)-Daten der Verbindung $\underline{\underline{21}}$ sind in Tabelle 8, Seite 71 bzw. Tabelle 9, Seite 72 enthalten. Aufgrund des symmetrischen Baus des Moleküls findet man für die C_5H_5-Ringe nur ein ^{1}H-NMR-Signal. Die tiefe ν(CO)-Bande bei 1875 cm^{-1} ist der Streckschwingung der CO-Brücken zuzuordnen.

Nur wenige Cluster mit einem M_3O-Tetraeder sind bisher bekannt und strukturell gesichert. In der neutralen $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Co]_3(CO)(O)\}$-Spezies befinden sich die μ_3-Brückenliganden CO bzw. O über bzw. unter einer aus drei Co-Atomen gebildeten Dreiecksfläche[205]. Für den anionischen $\{[H(OC)_3Re]_3O\}^{2-}$-Cluster wird eine mittlere μ_3-O-Re Bindungslänge von 2,12 Å angegeben[206]. In dem Oxofluoroanion $[(F_3OW)_3O]^{5-}$ fand man einen μ_3-O-W Abstand von 2,07 Å[207]. Interessant sind in diesem Zusammenhang

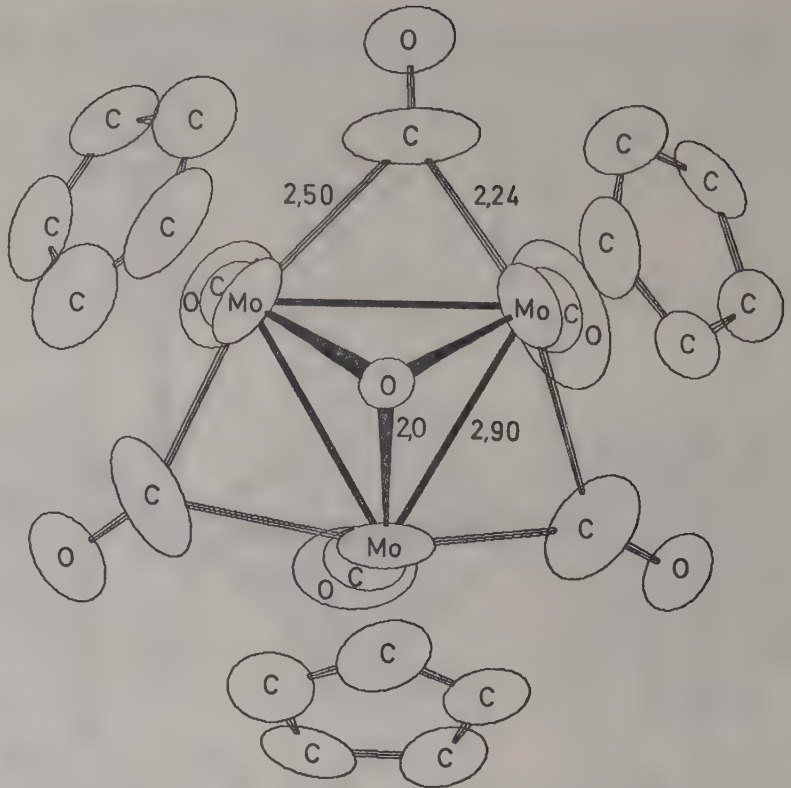


Abb. 5: Struktur des Clusters $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Mo]_3O\}^+$ (21)
(Draufsicht)

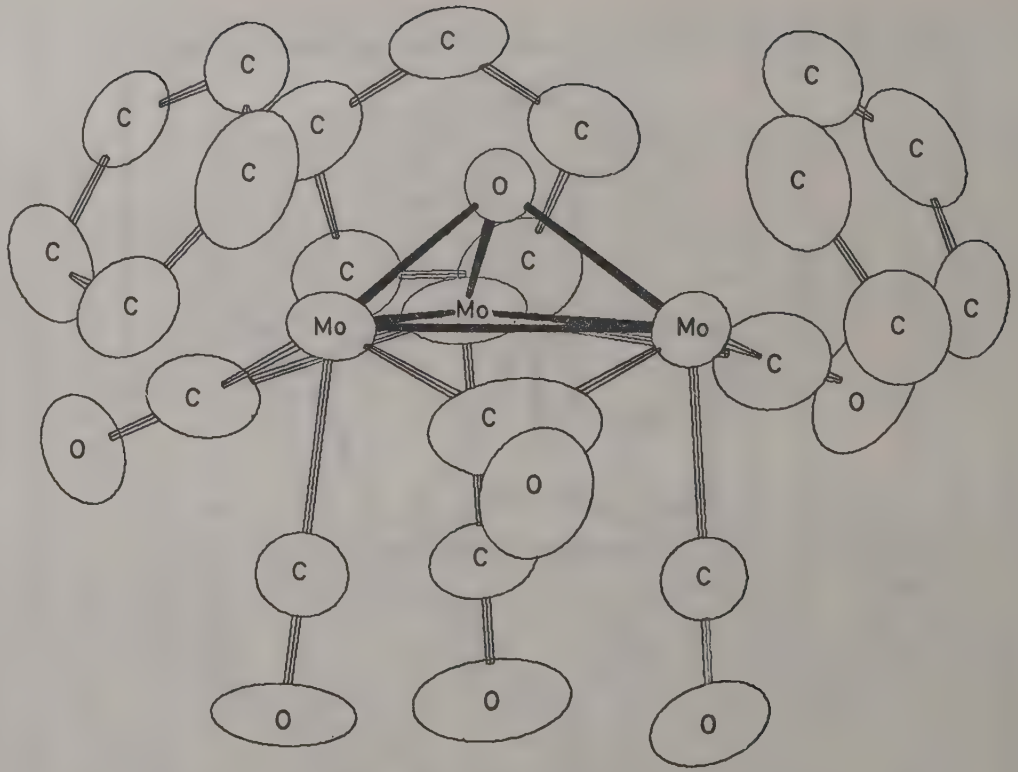


Abb. 6: Struktur des Clusters $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Mo]_3O\}^+$ ($\underline{\underline{21}}$)
(Seitenansicht)

das von A.N. Nesmeyanov et al.[208] synthetisierte Tris(gold)-oxoniumsalz $\{[(C_6H_5)_3PAu]_3O\}^+BF_4^-$, sowie die ein O-Atom im Zentrum eines M_3-Dreiecks enthaltenden, als Hydrier-Katalysatoren geeigneten[209] $[L_3(CH_3CO_2)_6M_3O]^{n+}$-Systeme, in denen M z.B. Cr[210,211], Fe[212], Mn[213] oder Ru[209,214] sein kann.

3.3.7. Y = cyclischer Ether: $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_2H_4O)]^+BF_4^-$
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_3H_6O)]^+BF_4^-$
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_4H_8O)]^+BF_4^-$
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_4H_8O_2)]^+BF_4^-$
$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2C_4H_8O_2\}^{2+}(BF_4^-)_2$

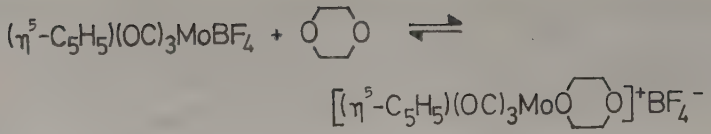
3.3.7.1. Darstellung

Die Reaktion zwischen Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdäntetrafluoroborat (1) und cyclischen Ethern $(CH_2)_nO$ (n = 2: Oxiran, n = 3: Oxetan, n = 4: Tetrahydrofuran) bei -30°C in CH_2Cl_2 liefert in hohen Ausbeuten kationische Etherkomplexe [vgl. (42)]:

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4 + (CH_2)_nO \underset{n=2}{\rightleftharpoons} \{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo[(CH_2)_nO]\}^+BF_4^- \quad (42)$$

22 n = 2
23 n = 3
24 n = 4

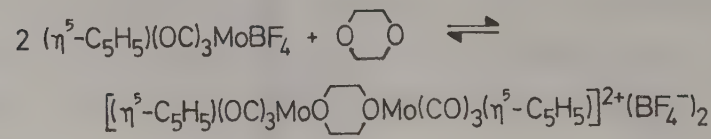
In einem Gemisch aus 75% 1.4-Dioxan und 25% n-Pentan ergibt 1 bei +12°C die entsprechende Dioxanverbindung [vgl. (43)]:



(43)

25

Die Umsetzung von 1 mit 1.4-Dioxan bei -10°C in CH_2Cl_2 führt dagegen zur Bildung eines zweikernigen, Dioxan-verbrückten Bis-Kations [vgl. (44)]:



(44)

26

Die Verbindungen 23 und 24 können aus der Reaktionslösung mit n-Pentan quantitativ, in Form eines feinkristallinen, roten Niederschlags ausgefällt werden.

Beim Oxiran in 22 und 1.4-Dioxan in 25 bzw. 26 handelt es sich, ähnlich wie beim Methylenchlorid in 17 bzw. 18 (vgl. Teil C/ 3.3.5.1., Seite 63), um äußerst schwach gebundene Liganden; bereits ab -40°C erfolgt in CH_2Cl_2-Lösung Substitution durch BF_4^- unter Rückbildung des Ausgangssystems 1 und Freisetzung

des betreffenden cyclischen Ethers; die Isolierung der Verbindungen 22, 25 und 26 in Reinsubstanz gelingt nur aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in dem jeweiligen Reaktionsmedium.

3.3.7.2. Chemische und physikalische Eigenschaften

In den Kationen $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoY]^+$ werden "schwächere" Liganden Y durch "stärkere" Donoren Y' verdrängt [vgl. (24), Seite 49]. Entsprechende Substitutionsversuche ergaben für die wichtigsten über ein Sauerstoff- bzw. Halogenatom koordinierenden Gruppen Y folgende Reihe [vgl. Teil C/3.3.4.2., Seite 62]:

Y: $CH_2Cl_2 < C_2H_4O < PF_6^- < BF_4^- < C_3H_6O < C_4H_8O < (CH_3)_2CO < H_2O$

Zers.: 30-40°C, 35-40°C, 40-50°C, 70-80°C, 73-83°C, 80-89°C, 87-90°C, 117-120°C

Bemerkenswert ist, daß die Zersetzungstemperatur Zers. der jeweiligen $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoY]^+BF_4^-$-Spezies (vgl. Teil D/2, Seite 103) bei zunehmender Donorstärke von Y ansteigt.

Obwohl die von uns untersuchten cyclischen Ether als Ligand verschieden feste Bindungen mit dem Übergangsmetall Mo eingehen, erhält man für die Komplexe 22 bis 26 sehr ähnliche $\delta_{C_5\underline{H}_5}$- und ν(CO)-Werte (vgl. Tabelle 8, Seite 71 und Tabelle 9, Seite 72). In jedem Fall erscheinen im ^{1}H-NMR-Spektrum die $C\underline{H}_2$-Signale der koordinierten Ether bei tieferem Feld als die der freien Moleküle (vgl. Tabelle 11, Seite 83).

Cyclischer Ether		$\delta_{C_\alpha\underline{H}_2}$ [ppm] (CD_2Cl_2)	$\delta_{C_\beta\underline{H}_2}$ [ppm] (CD_2Cl_2)	$\delta_{C_\alpha\underline{H}_2}$ [ppm] [$(CD_3)_2CO$]	$\delta_{C_\beta\underline{H}_2}$ [ppm] [$(CD_3)_2CO$]
	frei	2,67 s		2,62 s	
	koordiniert in $\underline{\underline{22}}$	3,22 s*		3,48 s*	
	frei	4,75 t (J = 7,9 Hz)	2,72 qi	4,61 t (J = 7,6 Hz)	2,69 qi
	koordiniert in $\underline{\underline{23}}$	4,89 t (J = 7,7 Hz)	2,89 qi	5,09 t* (J = 8,0 Hz)	2,93 qi*
	frei	3,70 m	1,85 m	3,66 m	1,82 m
	koordiniert in $\underline{\underline{24}}$	3,85 m	2,03 m	4,05 m*	2,07 m*
	frei	3,63 s		3,60 s	
	koordiniert in $\underline{\underline{25}}$	3,90 m*	3,77 m*	4,17 m*	3,85 m*

*bei -60°C

Tab. 11: $\delta_{C\underline{H}_2}$-Daten freier und koordinierter cyclischer Ether (interner Standard TMS)

Die Dioxankomplexe $\underline{\underline{25}}$ und $\underline{\underline{26}}$ kann man an Hand ihrer IR-Spektren sehr leicht unterscheiden. Durch die beidseitige Koordination des 1.4-Dioxan in $\underline{\underline{26}}$ ändert sich seine Symmetrie praktisch nicht; das komplexe Bis-Kation $\underline{\underline{26}}$ zeigt daher im Bereich der C-C-Ringstreck- und der CH_2-Rocking-Frequenzen ein ähnlich einfaches IR-Bild wie freien $C_4H_8O_2$ (vgl. Abb. 7a., 7c., Seite 84). Die Verbindung $\underline{\underline{25}}$ mit einseitig gebundenem 1.4-Dioxan hat dagegen ein für ein System niedriger Symmetrie typisches, bandenreiches IR-Spektrum (vgl. Abb. 7b.).

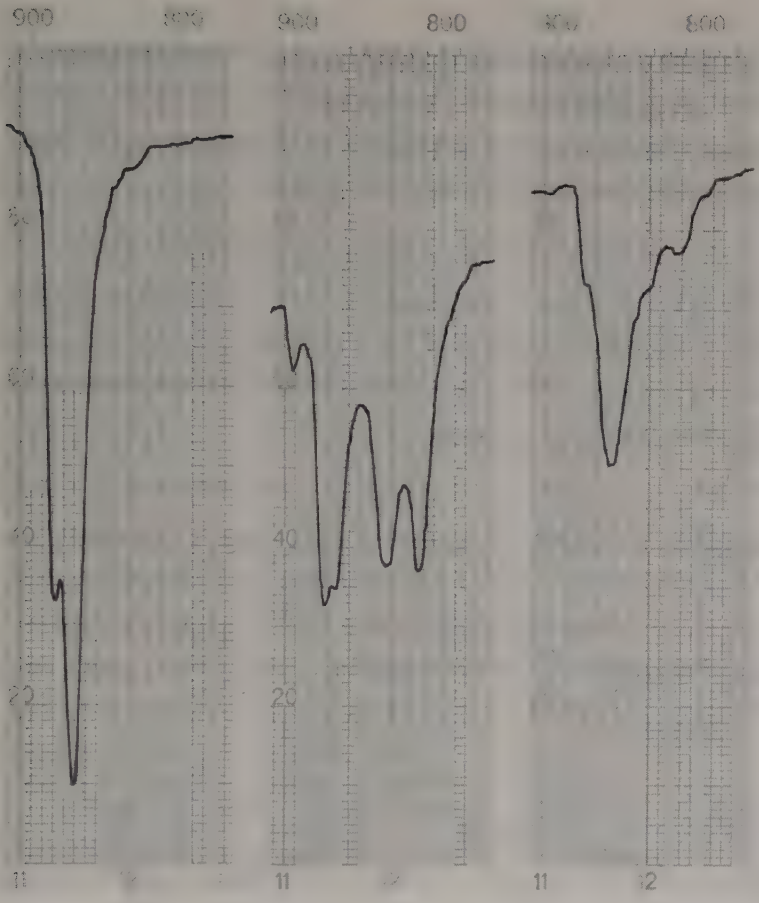


Abb. 7: IR-Spektrum von a. 1.4-Dioxan $C_4H_8O_2$,
b. $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_4H_8O_2)]^+BF_4^-$ (25),
c. $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2C_4H_8O_2\}^{2+}(BF_4^-)_2$ (26)
im Bereich 920 - 770 cm^{-1} (Nujol)

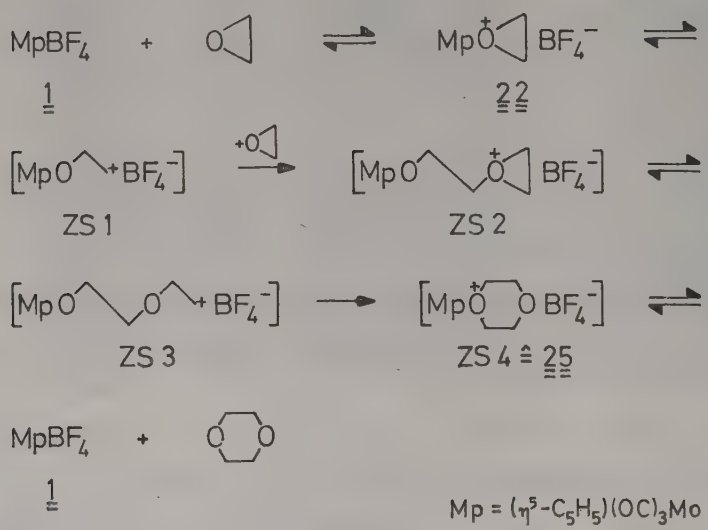
3.3.7.3. Spezielle Reaktionen

Ringöffnung gespannter, cyclischer Ether

Der Oxirankomplex 22 zersetzt sich in CH_2Cl_2 bereits ab -40°C

unter Bildung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ (1) und freiem Epoxid. Bei weiterem Auftauen beobachtet man ab ca. -20°C eine katalytische Dimerisierung des Dreirings zu 1.4-Dioxan, die nach etwa 10 Minuten bei +20°C quantitativ ist*.

Ein Mechanismus, der über intermediär auftretende, durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, den vorhandenen Anionen oder dem Übergangsmetallsystem $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo$ (= Mp) in unbekannter Weise stabilisierte Carbeniumionen abläuft, erscheint plausibel (vgl. Schema 3):



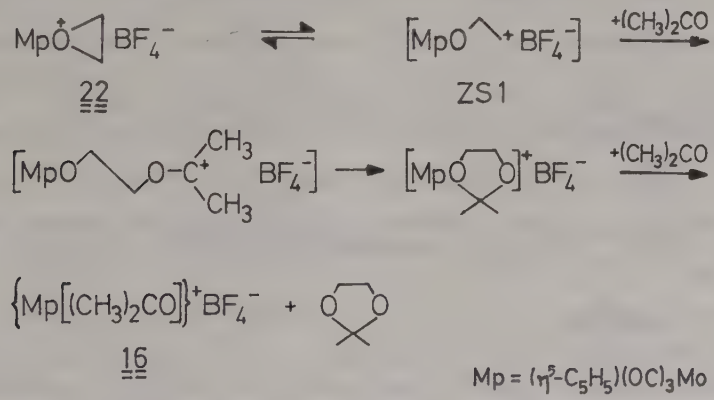
Schema 3

Im Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Spektrum kann man im Verlauf der Di-

*Die säurekatalysierte Dimerisierung von Oxiran zu 1.4-Dioxan ist bekannt[217-219]. Allerdings entstehen dabei, im Gegensatz zu unserer Methode, größere Mengen Polyethylenglykol.

merisierung vier reaktive Zwischenstufen ZS nachweisen [$\delta_{C_5\underline{H}_5}$: 5,80, 5,82, 5,83, 6,19 ppm (0°C, CD_2Cl_2)]. Die drei zuerst auftauchenden, bei höherem Feld liegenden Signale sind Verbindungen zuzuschreiben, in denen das Übergangsmetall nur eine geringe positive Ladung trägt (evtl. ZS 1, 2 und 3). Die erst bei höherer Temperatur auftretende Resonanz bei δ = 6,19 ppm wird durch den Dioxankomplex ZS 4 ≙ 22 verursacht (vgl. Tabelle 8, Seite 71).

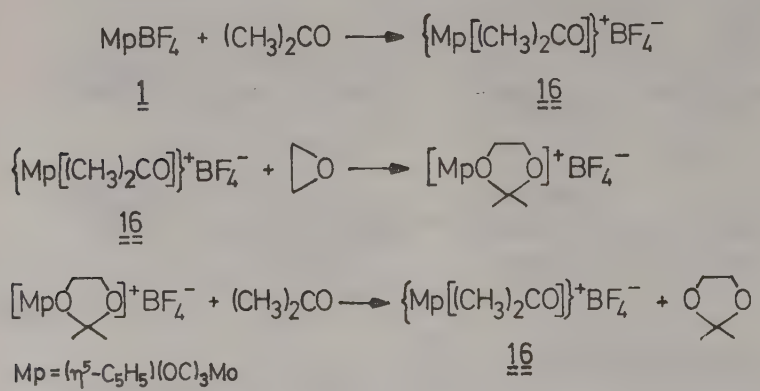
Es ist möglich, die Carbeniumion-Spezies ZS 1 (vgl. Schema 3) bei der Durchführung der Ringöffnungsreaktion in Aceton abzufangen; in diesem Fall kann man in Lösung zwischen -50°C und -40°C einen Dioxolankomplex $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoO\square O]^+BF_4^-$ beobachten {$\delta_{C_5\underline{H}_5}$: 6,53 ppm, $\delta_{C\underline{H}_2}$: 4,18 ppm [-40°C, $(CD_3)_2CO$]}, aus dem ab -30°C der cyclische Ether O□O (2.2-Dimethyl-1.3-Dioxolan) freigesetzt wird {$\delta_{C\underline{H}_2}$: 3,86 ppm, $\delta_{C\underline{H}_3}$: 1,28 ppm $[(CD_3)_2CO]$} (vgl. Schema 4):



Schema 4

1.4-Dioxan oder polymere Produkte treten dabei praktisch nicht in Erscheinung.

Das aus 22 und Aceton in stöchiometrischer Menge gebildete 2.2-Dimethyl-1.3-Dioxolan (vgl. Schema 4) ist auch direkt, durch eine säurekatalysierte Cyclisierung von C_2H_4O und $(CH_3)_2CO$ zugänglich[217]. Bei der Verwendung anorganischer Lewissäuren (z.B. BF_3) entsteht der cyclische Ether jedoch nur in geringen Ausbeuten (z.B. 12%) neben hohen Anteilen an Polymerprodukten (z.B. 72%)[220]. Die "metallorganische Lewissäure" 1 "aktiviert" in dem System Epoxid/Aceton im Gegensatz zu BF_3 nicht die stärkere Lewisbase C_2H_4O (und leitet damit eine Polymerisation ein), sondern den besseren Liganden $(CH_3)_2CO$ [vgl. (34), Seite 63 und Teil C/ 3.3.7.2., Seite 82]; die Reaktion zwischen Oxiran und Aceton unter Zusatz katalytischer Mengen von 1 oder 16 ergibt daher 2.2-Dimethyl-1.3-Dioxolan in Ausbeuten über 90% (vgl. Schema 5):



Schema 5

Eine "metallorganische Lewissäure" (z.B. 1) liefert im Vergleich zu einer anorganischen Lewissäure (z.B. BF_3) als Kata-

lysator bei einer Umsetzung

$$\text{Säure A + Base B} \xrightarrow{\text{Kat.}} \text{Produkte C}$$

immer dann bessere Ergebnisse, wenn sie nicht mit der Base B oder den Produkten C, sondern mit dem aciden Reaktanten A das stabilste "Addukt" bildet.

Die Zersetzung des Oxetankomplexes 23 in $(CD_3)_2CO$ ergibt in einer analogen, allerdings viel langsamer ablaufenden Reaktion {2.2-Dimethyl-1.3-Dioxan; $\delta_{C_\alpha H_2}$: 3,83 t ppm, $\delta_{C_\beta H_2}$: 1,62 qi ppm, J = 5,5 Hz [$(CD_3)_2CO$]}.

3.3.8. Y = $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MH$ (M = Mo, W): $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2H\}^+X^-$

$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W]_2H\}^+X^-$

(X = BF_4, PF_6)

$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(OC)_6MoW]H\}^+BF_4^-$

Y = $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoCH_3$: $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2CH_3\}^+BF_4^-$

3.3.8.1. Darstellung

Die Reaktion zwischen Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienyl-molybdän-(wolfram)-tetrafluoroborat (1, 2) bzw. -hexafluorophosphat (3)* und Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylhydridomolybdän oder -wolfram bei -10°C in Methylenchlorid ergibt H-verbrückte, zweikernige Übergangsmetallcarbonylkationen [vgl. (45)]:

*Eine zur Darstellung von 28b geeignete $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WPF_6$-haltige CH_2Cl_2-Lösung erhält man aus äquivalenten Mengen von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WH$ und $(C_6H_5)_3C^+PF_6^-$ bei -10°C (vgl. Teil C/ 3.3.5.1., Seite 63).

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MX + (\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3M'H \longrightarrow$$

$$\left[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3M\overset{H}{\diagup\diagdown}M'(CO)_3(\eta^5\text{-}C_5H_5)\right]^+X^-$$

27a	M = M' = Mo	X = BF_4
27b	M = M' = Mo	X = PF_6
28a	M = M' = W	X = BF_4
28b	M = M' = W	X = PF_6
29	M = Mo, M' = W M = W, M' = Mo	X = BF_4

(45)

Die Umsetzung von 1 mit Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmethylmolybdän zwischen -10°C und +20°C in Methylenchlorid verläuft analog; es entsteht ein 1:1-Addukt, bei dem es sich wahrscheinlich um einen CH_3-verbrückten Zweikernkomplex handelt [vgl. (46)]:

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4 + (\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoCH_3 \longrightarrow$$

$$\left\{\left[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo\right]_2CH_3\right\}^+BF_4^- \qquad (46)$$

30

Die Verbindungen 27 bis 30 sind in CH_2Cl_2 relativ schwerlöslich; sie fallen in Form eines feinkristallinen, purpurroten (27 - 29) bzw. orangeroten (30) Niederschlags analysenrein und in hohen Ausbeuten an.

Die Kationen 27 bis 29 können in Lösung durch Protonierung der "Basen" $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(OC)_6MM']$ (M, M' = Mo, W) mit konzentrierter H_2SO_4 erhalten und spektroskopisch nachgewiesen werden[221]; der Versuch, 28b in Reinsubstanz zu isolieren, ist mißglückt. Erst vor kurzem wurde bekannt, daß die Synthese von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(OC)_6MoW]$ kein einheitliches Produkt ergibt[222]; daher dürfte die Tatsache, daß durch unsere Methode auch heterodinukleare Systeme des Typs 29 präparativ zugänglich werden, von allgemeiner Bedeutung sein.

Bemerkenswert ist, daß 29 aus $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ (1) und $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WH$ wesentlich schneller und in höheren Ausbeuten entsteht als aus $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WBF_4$ (2) und $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoH$; BF_4^- koordiniert in 2 stärker als in 1 und ist daher schwerer substituierbar (vgl. Teil B/3.3.2.3., Seite 25).

Interessant ist in diesem Zusammenhang ein von R. Mews[223] angegebenes Verfahren zur Herstellung komplexer, halogenverbrückter Kationen $\{[(OC)_5M]_2Hal\}^+$, das auf der Verdrängung des schwach gebundenen SO_2-Liganden in $[(OC)_5M(SO_2)]^+$ durch $(OC)_5MHal$ beruht (M = Mn, Re; Hal = Cl, Br, J).

3.3.8.2. Chemische und physikalische Eigenschaften

Obwohl zahlreiche anionische und neutrale Übergangsmetallverbindungen mit μ_2-H-Brücken beschrieben wurden[2,224,225], gibt

es verhältnismäßig wenig MHM-verbrückte Kationen. Sie sind in der Regel durch H^+-Anlagerung an M-M-Bindungen in Neutralkomplexen zugänglich [M = Fe[221,226-229], Co[230], Os[229,231,232], Ru, Ir[229], Pt[233]] und entziehen sich oft aufgrund ihrer großen Reaktivität der Isolierung[221,228,229].

Es ist bekannt, daß H-Cluster durch Reagentien niedriger Nukleophilie und hoher Basizität (z.B. OH^-, NR_3) deprotoniert werden[234]. Demnach werden aus den "Brönsted-Säuren" 27 bis 29 durch wässrige Ammoniaklösung sofort die entsprechenden dimeren Metallcarbonyle freigesetzt [vgl. (47)]:

$$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3M]_2H\}^+X^- + NH_3 \longrightarrow [(\eta\text{-}C_5H_5)(OC)_3M]_2 + NH_4^+X^- \quad (47)$$

Nukleophile Y [z.B. $P(C_6H_5)_3$, $C_2(C_6H_5)_2$] reagieren dagegen mit den Komplexen 27 bis 29 unter Verdrängung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MH$ zu den auch durch direkte Umsetzung der einkernigen Spezies 1 bis 3 mit Y zugänglichen Kationen [z.B. 11 (vgl. Teil C/3.3.2., Seite 55), 13 (vgl. Teil C/3.3.3., Seite 56)] [vgl. (48)]:

$$\underset{\underline{\underline{27a}}}{\left\{\left[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo\right]_2H\right\}^+BF_4^-} + P(C_6H_5)_3 \longrightarrow$$

$$\left\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo\underset{\underline{\underline{11}}}{\left[P(C_6H_5)_3\right]}\right\}^+BF_4^- +$$

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoH \qquad (48)$$

$$\underset{\underline{\underline{27a}}}{\left\{\left[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo\right]_2H\right\}^+BF_4^-} + 2\ C_2(C_6H_5)_2 \longrightarrow$$

$$\left\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)Mo\underset{\underline{\underline{13}}}{\left[C_2(C_6H_5)_2\right]_2}\right\}^+BF_4^- +$$

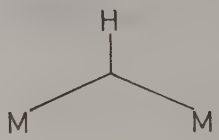
$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoH + 2\ CO$$

Die H-verbrückten Systeme $\underline{\underline{27}}$ bis $\underline{\underline{29}}$ zeigen damit ein ähnliches Verhalten wie kationische Zweikernkomplexe mit Halogenbrücken[235-237].

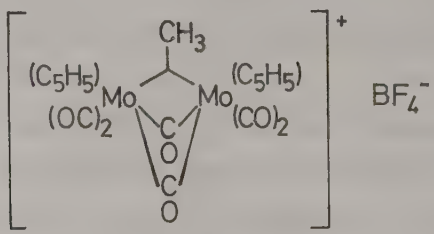
Die $\delta_{C_5\underline{H}_5}$- bzw. ν(CO)-Daten der Verbindungen $\underline{\underline{27}}$ bis $\underline{\underline{29}}$ sind in Tabelle 8, Seite 71 bzw. Tabelle 9, Seite 72 aufgeführt. Die Tieffeldverschiebung des $C_5\underline{H}_5$-^{1}H-NMR-Signals und die hohe Lage der ν(CO)-Absorptionen im Vergleich zu den neutralen dimeren Metallcarbonylen $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3M]_2$ {M = Mo: $\delta_{C_5\underline{H}_5}$: 5,56 ppm [$(CD_3)_2CO$], ν(CO): sh 1950, 1924, sh 1887 cm^{-1} (KBr); M = W: $\delta_{C_5\underline{H}_5}$: 5,59 ppm [$(CD_3)_2CO$], ν(CO): sh 1945,

sh sh 1874 cm^{-1} (KBr)} sprechen für eine Elektronenmangel-Konfiguration am Metall[71]. Die von uns gemessenen Werte differieren erheblich gegenüber den von A. Davison et al.[221] angegebenen Daten (vgl. Tabelle 12, Seite 100).

Aufgrund des im CO-Bereich relativ bandenarmen IR-Spektrums kann man annehmen, daß in 27 bis 29, ähnlich wie in den $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3M]_2$-Spezies, eine zentrosymmetrische trans-Struktur vorliegt[238]. Die äußerst leicht erfolgende Deprotonierung der H-verbrückten Kationen deutet darauf hin, daß der zwischen den beiden Metallatomen sitzende Wasserstoff wahrscheinlich in einer "geschlossenen" Zweielektronen-Dreizentrenbindung mit beträchtlicher M-M-Wechselwirkung, d.h. in einer gewinkelten Anordnung, fixiert ist[2,224,225]:



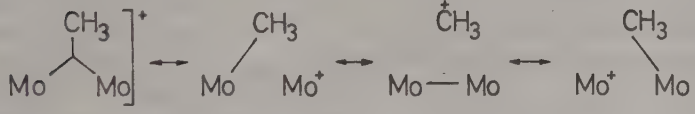
Bei der Verbindung 30 handelt es sich vermutlich um Bis (μ-carbonyl)-μ-methyl-bis(dicarbonyl-η^5-cyclopentadienyl-molybdän)tetrafluoroborat:



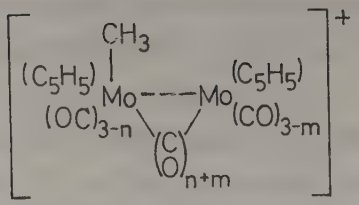
30

Folgende Befunde sprechen für die Formulierung der Substanz $\underline{\underline{30}}$ als zweikerniges, einfach CH_3- und doppelt CO-verbrücktes Kation:

1. Für die H-Atome der C_5H_5-Ringe erhält man ein einziges ^{1}H-NMR-Signal (vgl. Tabelle 8, Seite 71). Es muß (zumindest in Lösung) eine symmetrische Struktur vorliegen. Die CH_3-Gruppe erscheint als Singlett bei relativ tiefem Feld $\{\delta_{\underline{CH}_3}$: 3,03 s ppm ($CD_2Cl_2$), 3,11 s ppm [$(CD_3)_2CO$]$\}$. Die starke elektronische Entschirmung wird dadurch verursacht, daß der CH_3-Ligand als Bindungspartner in einem kationischen Zweielektronen-Dreizentrensystem eine hohe positive Partialladung trägt:



2. Bei der Herstellung von $\underline{\underline{30}}$ entsteht als Vorstufe eine asymmetrische Spezies, für die im ^{1}H-NMR-Spektrum zwei Resonanzen für die C_5H_5-Ringe und ein CH_3-Signal beobachtet werden $\{\delta_{C_5\underline{H}_5}$: 5,76 s, 6,16 s ppm ($CD_2Cl_2$, -30°C), 6,05 s, 6,48 s ppm [$(CD_3)_2CO$, -30°C]; $\delta_{\underline{CH}_3}$: 2,69 s ppm ($CD_2Cl_2$, -30°C), 2,88 s ppm [$(CD_3)_2CO$, -30°C]$\}$. Die Umlagerung in den verbrückten Komplex $\underline{\underline{30}}$ erfolgt in CH_2Cl_2 ab ca. -10°C und ist nach drei Stunden bei +20°C quantitativ. Alle Befunde sprechen dafür, daß es sich bei dieser intermediär auftretenden Verbindung um ein durch elektrophilen Angriff von $\underline{1}$ am Mo-Atom des $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoCH_3$ entstandenes Zweikernsystem handelt:



Es ist nicht bekannt, ob in dieser Spezies nur terminale CO-Liganden (n, m = 0) oder auch bereits CO-Brücken vorliegen.

In Aceton lagert sich die unsymmetrisch substituierte Vorstufe nicht in die Verbindung 30 um; es erfolgt ab ca. -20°C Zersetzung, wobei der Acetonkomplex $\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo[(CH_3)_2CO]\}^+ BF_4^-$ (16, vgl. Teil C/3.3.4., Seite 61) und - über eine weitere Zwischenstufe mit $\delta_{C_5\underline{H}_5}$: 5,73 s ppm, $\delta_{C\underline{H}_3}$: ~2,67 br ppm $[(CD_3)_2CO]$ - das Ausgangssystem $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoCH_3$ $\{\delta_{C_5\underline{H}_5}$: 5,52 s ppm, $\delta_{C\underline{H}_3}$: 0,35 s ppm $[(CD_3)_2CO]\}$ entstehen.

3. In CH_2Cl_2-Lösung zeigt 30 im IR-Spektrum drei ν(CO)-Banden (vgl. Tabelle 9, Seite 72). Die tiefe ν(CO)-Absorption bei 1919 cm^{-1} ist der Streckschwingung der CO-Brücken zuzuordnen. Im Festzustand treten dagegen zwischen 2074 und 1873 cm^{-1} sieben ν(CO)-Frequenzen auf. Eine sichere Interpretation ist bisher nicht möglich. Wahrscheinlich liegt ein Isomerengemisch vor (cis/trans - bzw. symmetrische/asymmetrische Substitution, reversible C-H-Aktivierung der μ-CH_3-Gruppe[46, 136-138,239]).

4. Im Vergleich zum analogen H-verbrückten System 27a ist 30 verhältnismäßig stabil. Während 27a sehr leicht unter Bil-

dung von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2$ deprotoniert wird [vgl. (47), Seite 91], ist die alkylierende Wirkung bei $\underline{\underline{30}}$ nur schwach ausgeprägt. Offensichtlich liegt in $\underline{\underline{30}}$, im Gegensatz zu $\underline{\underline{27a}}$, eine durch CO-Brücken stabilisierte Struktur vor[240]. Mit festem NaCl (IR-Küvette) reagiert $\underline{\underline{30}}$ langsam unter Bildung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoCl$ (vgl. Tabelle 2, Seite 24) und $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoCH_3$ [ν(CO): 2019, 1926 cm^{-1} (CH_2Cl_2)].

Eine endgültige Klärung der Bindungsverhältnisse in $\underline{\underline{30}}$ wird erst dann möglich sein, wenn die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse vorliegen.

Die Tatsache, daß in Elektronenmangelverbindungen von Hauptgruppenelementen (z.B. Li, Be, Mg, Al) Alkylbrücken auftreten, ist seit langem bekannt[241]. Im Bereich der Übergangsmetallchemie ist diese Erscheinung allerdings relativ selten. Nur zwei Systeme mit einfachen MRM-Brücken wurden bisher beschrieben [M = Cu, R = $CH_2Si(CH_3)_3$[242]; M = Re, R = CH_3[243]]. Doppelt alkylverbrückte $L_nMR_2M'L_n$-Spezies kommen dagegen häufiger vor {M = Ni, M' = Ni, Al, R = CH_3[244,245]; M, M' = Mn, R = $CH_2Si(CH_3)_3$, $CH_2C(CH_3)_3$, $CH_2C(C_6H_5)(CH_3)_2$[246], $CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]$[247]; M, M' = Cr, R = $CH_2Si(CH_3)_3$[248]; M = Lanthanid, Sc, Y, Ti, M' = Al, R = CH_3, C_2H_5[249]; M, M' = Lanthanid, Y, R = CH_3[250]}. Auch einige gemischt verbrückte Komplexe $L_nM\langle^{R}_{R'}\rangle M'L_n$ werden in der Literatur erwähnt [M, M' = Os, R = CH_3, R' = H[46,239]; M = Ti, M' = Al, R = CH_3, R' = Cl[251]; M = Zn, M' = Zn, Ru, R = CH_3, R' = H, Cl[252]].

Interessant ist in diesem Zusammenhang eine kürzlich von P.v.R. Schleyer et al.[253] publizierte ab initio MO-Berechnung von

$CH_3M_2^+$-Systemen mit pentakoordiniertem Kohlenstoff; danach sollte für M = Li, BeH eine Struktur mit D_{3h}-Symmetrie (d.h. planarer CH_3-Gruppe) gegenüber einer solchen mit C_s-Symmetrie bevorzugt sein.

4. Präparative Anwendungen von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2]O_3SCF_3$

4.1. Vorbemerkung

Der von R.R. Schrock et al.[104,140,141] synthetisierte erste Übergangsmetall-CH_2-Komplex $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ta(CH_3)(CH_2)$ entstand durch H^+-Abstraktion aus einer kationischen Methylverbindung mit Hilfe einer Base (vgl. Teil B/4.2., Seite 36). Das Carben-C-Atom in diesem System zeigt ein ausgesprochen nukleophiles Verhalten. Es gleicht in seinen chemischen Eigenschaften einem Phosphoniummethylid $R_3P{=}CH_2$[254,255] und bildet z.B. wie dieses ein Addukt mit $Al(CH_3)_3$, aber nicht mit $P(CH_3)_3$[100,104,140]. Die Umsetzung mit Ketonen verläuft analog zur Wittig-Reaktion[256].

Der von uns durch α-OCH_3^--Eliminierung aus einer neutralen Methoxymethylverbindung mit Hilfe einer Säure hergestellte kationische Übergangsmetall-CH_2-Komplex $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2]^+$ (vgl. Teil B/4.3., Seite 40) ist dagegen ein äußerst elektrophiles Teilchen. Es ähnelt in seiner Reaktionsweise eher einem Carbensystem vom Fischer-Typ[60,257] mit einem am α-C-Atom lokalisierten LUMO[258]. Die Umsetzung einer derartigen Spezies $L_nM{=}CR_2$ mit Phosphinen PR'_3 führt z.B. zur Bildung von Phosphoniumylidverbindungen $L_nM\text{-}CR_2\text{-}PR'_3$[119,259]. Aus $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2]^+$ und Aminen [z.B. $N(C_2H_5)_3$] sollten in analoger Weise kationische Ammoniummethylidkomplexe { z.B.

$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2N(C_2H_5)_3]^+$ } entstehen.

4.2. Literaturübersicht

Obwohl eine sehr große Zahl von Phosphoniumylidkomplexen $L_nM\text{-}CR_2\text{-}PR'_3$ bekannt ist[151,260,261], wurden nur verhältnismäßig wenig Ammoniumylidsysteme $L_nM\text{-}CR_2\text{-}NR'_3$ beschrieben {M = Pt, NR'_3 = Pyridin[262-264], 4-Methylpyridin[265], M = Co, NR'_3 = Pyridin[266], M = Cr, W, NR'_3 = 1.4-Diazabicyclo [2.2.2]octan[267,268], Chinuclidin[268]}.

4.3. Nukleophile Addition von $N(C_2H_5)_3$ am CH_2-Ligand in $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2]O_3SCF_3$: $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2N(C_2H_5)_3]^+O_3SCF_3^-$

4.3.1. Darstellung

Die Umsetzung von Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmethylenwolframtrifluormethylsulfonat $\underline{\underline{8}}$ mit Triethylamin $N(C_2H_5)_3$ zwischen -40°C und +20°C in n-Pentan ergibt Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylwolframmethylen(triethyl)ammoniumtrifluormethylsulfonat [vgl. (49)]:

$$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2]O_3SCF_3 + N(C_2H_5)_3 \longrightarrow [(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2N(C_2H_5)_3]^+O_3SCF_3^- \quad (49)$$

$\underline{\underline{8}}$ $\underline{\underline{31}}$

Die Verbindung $\underline{\underline{31}}$ fällt in Form eines feinkristallinen, gelben Niederschlags analysenrein und in hohen Ausbeuten an.

4.3.2. Chemische und physikalische Eigenschaften

Bei dem Ammoniummethylidkomplex 31 handelt es sich um eine thermodynamisch stabile Substanz, die bei Raumtemperatur, im Dunkeln, lange ohne Zersetzung gelagert werden kann.

Die relativ niedrigen $\delta_{C_5\underline{H}_5}$- und ν(CO)-Werte (vgl. Tabelle 8, Seite 71 bzw. Tabelle 9, Seite 72) beweisen, daß im Kation 31 die positive Ladung nicht am Wolfram, sondern am Ammoniumstickstoff lokalisiert ist[71].

Die Lage und Intensität der $\delta_{C\underline{H}_x}$-Resonanzen ist mit der Konstitution der Verbindung 31 im Einklang $\{\delta_{WC\underline{H}_2}$: 3,89 s ppm; $\delta_{C\underline{H}_2CH_3}$: 3,34 q ppm, $\delta_{CH_2C\underline{H}_3}$: 1,36 t ppm, J = 7,5 Hz $[(CD_3)_2CO]\}$. Im Vergleich zu Phosphoniummethylidkomplexen[261] erscheint in 31 das ^{1}H-NMR-Signal für die an das Übergangsmetall gebundene CH_2-Gruppe bei verhältnismäßig tiefem Feld. Die Ursache dafür ist die höhere Elektronegativität des NR_3 relativ zum PR_3, die zu einer stärkeren Positivierung des polarisierbaren Metalls und damit zu einer festeren Bindung der zur CH_2-Abschirmung beitragenden d-Elektronen an das Zentralatom führt. Für $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2FeCH_2R$-Systeme beobachtete man $\delta_{C\underline{H}_2}$-Resonanzen zwischen 5,07 und 0,9 ppm; eine abnehmende σ-Akzeptor-Wirkung des Rests R hat eine Hochfeldverschiebung des ^{1}H-NMR-$C\underline{H}_2$-Signals zur Folge[127].

Nr.	Verbindung	^{1}H-NMR-Vergleichsdaten [ppm]	IR-Vergleichsdaten [cm^{-1}]	Ref.
6b	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4Mo]^+PF_6^-$		ν(CO): 2128, 2041, 1980	155)
7b	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4W]^+PF_6^-$	$\delta_{C_5H_5}$: 6,10 s (CD_3CN)	ν(CO): 2128, 2028, 1965 ν(CO): 2118, 2034 sh, 2010 (CH_2Cl_2)	155) 11)
10	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_2H_4)]^+$		ν(CO): 2105, 2053, 2006 ν(C=C): 1511	154)
11	$\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo[P(C_6H_5)_3]\}^+$		ν(CO): 2025, 1995, 1955 (Nujol)	162)
13	$\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)Mo[C_2(C_6H_5)_2]_2\}^+BF_4^-$	$\delta_{C_5H_5}$: 6,30 s (CD_3NO_2) $\delta_{C_6H_5}$: 7,40-7,90 m	ν(CO): 2070 (Nujol)	174)
15	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(CH_3CN)]^+BF_4^-$	$\delta_{C_5H_5}$: 6,20 s ($CD_3)_2CO$ δ_{CH_3}: 2,60 s	ν(CO): 2100, 2060, 1990 (CH_2Cl_2) ν(CN): 2320 (CH_2Cl_2)	196)
27	$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2H\}^+$	$\delta_{C_5H_5}$: 5,72 s (H_2SO_4)	ν(CO): 2074, 2054, 1988 (H_2SO_4)	221)
28	$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W]_2H\}^+$	$\delta_{C_5H_5}$: 5,80 s (H_2SO_4) 5,90 s (SO_2)	ν(CO): 2028, 1961 (H_2SO_4) 2015, 1960 (Nujol)	221)
29	$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(OC)_6MoW]H\}^+$	$\delta_{C_5H_5}$: ~5,80 (H_2SO_4)		221)

Tab. 12: ^{1}H-NMR- und IR-Vergleichsdaten aus der Literatur

D. Experimenteller Teil

1. Vorbemerkung

1.1. Arbeitsmethodik

Alle Umsetzungen wurden in am Hochvakuum ausgeheizten Schlenk-Rohren unter Spezial-Argon in absoluten, Ar-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Vortrocknung des Schutzgases erfolgte durch einen Hochdruckabsorber Oxisorb F (Fa. Linde AG, Höllriegelskreuth), die Feintrocknung nach der Druckreduzierung auf 50 Torr durch zwei mit Molekularsieb 4 Å, Perlform 2mm (Fa. Merck, Darmstadt) gefüllte, in Serie geschaltete Säulen (3,5 x 60 cm; Strömungsgeschwindigkeit 1,2 l/min).

Das n-Pentan wurde durch Destillation über Na absolutiert. Für die Vorreinigung des CH_2Cl_2 verwendeten wir eine Säule (3,5 x 60 cm) mit Aluminiumoxid 90 aktiv basisch, Aktivitätsstufe I (Fa. Merck, Darmstadt), die Nachtrocknung erfolgte im Säulenverfahren (3,5 x 180 cm) durch Molekularsieb 4 Å, Perlform 2mm.

Für die Trennung fest-flüssiger Substanzgemische setzten wir eine Laborzentrifuge Macrofuge 6-4 ein (Fa. Heraeus-Christ GmbH, Osterode).

1.2. Ausgangsmaterialien

Die Triphenylcarbeniumsalze und das Trimethylsilyltrifluormethylsulfonat bezogen wir von der Fa. Fluka Feinchemikalien GmbH, Neu-Ulm. $(C_6H_5)_3C^+BF_4^-$ und $(C_6H_5)_3C^+PF_6^-$ wurden aus

$CH_2Cl_2/(C_2H_5)_2O$ umkristallisiert. Die sonstigen Reagentien waren normale Handelsprodukte und wurden nach den üblichen Methoden[269,270] gereinigt.

Die Hydrido- bzw. Alkylkomplexe $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoH$, $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WH$[271], $(OC)_5ReH$[272], $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoCH_3$[273] und $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2OCH_3$[127] stellten wir nach bekannten, etwas modifizierten Literaturvorschriften her. Das $(\eta^5\text{-}C_9H_7)(OC)_3WH$ erhielten wir nach einem in unserem Arbeitskreis ausgearbeiteten Verfahren[274].

1.3. Physikalische Messungen

Für die Durchführung der physikalischen Messungen standen folgende Geräte zur Verfügung:

IR-Spektroskopie: Perkin-Elmer 157 Natriumchlorid Spektrophotometer
Perkin-Elmer 325 Infrarot Gitterspektrophotometer

^{1}H-NMR-Spektroskopie: Varian A60A Analytical NMR Spectrometer

Röntgenstrukturanalyse*: Syntex R3 Crystallographic System

Zersetzungspunkte: Schmelzpunktsapparat Mel-Temp (Fa. Laboratory Devices, Cambridge).

Die IR-Spektren von Verbindungen, die mit NaCl bzw. CsBr rasch abreagieren, wurden zwischen Silberhalogenid- oder Siliziumplatten in Nujol aufgenommen.

Zur Aufnahme der ^{1}H-NMR-Spektren wurden normalerweise gesättigte Lösungen verwendet.

---

*Herrn Dr. U. Nagel danke ich für die Ermittlung der Struktur des Clusters **21**.

Die Zersetzungspunkte bestimmten wir im geschlossenen Röhrchen unter Ar.

1.4. Elementaranalysen

Die C,H,N-Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für anorganische Chemie der Universität München ausgeführt. Die Analysendaten sind in Tabelle 13, Seite 116 zusammengestellt. Die Substanzen wurden in der Regel mit Zuschlag (Universalverbrennungskatalysator nach Körbl; Fa. Merck, Darmstadt) verbrannt.

2. Darstellung der Verbindungen 1 bis 31

Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdäntetrafluoroborat $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ 1

Zu einer Lösung von 450 mg (1,36 mmol) $(C_6H_5)_3C^+BF_4^-$ in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -30°C unter Rühren genau 335 mg (1,36 mmol) festes $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoH$. Es entsteht eine violette Lösung, die in 40 ml n-Pentan von -30°C gegossen wird. Dabei fällt ein feinkristalliner, violetter Niederschlag von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ aus. Man zentrifugiert und dekantiert ab; das Produkt wird 4 mal mit je 10 ml n-Pentan von -30°C gewaschen und im Hochvakuum 2 Stunden bei -20°C getrocknet.

Ausbeute: 440 mg (97%) Zersetzung: 70-80°C

Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylwolframtetrafluoroborat $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WBF_4$ 2

Analog zur Vorschrift 1 werden 510 mg (1,54 mmol) $(C_6H_5)_3C^+BF_4^-$ mit 515 mg (1,54 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WH$ umgesetzt. Man erhält feinkristallines, rotviolettes $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WBF_4$.

Ausbeute: 620 mg (96%) Zersetzung: 140-142°C

Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdänhexafluorophosphat
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoPF_6$ 3

Zu einer Lösung von 550 mg (1,42 mmol) $(C_6H_5)_3C^+PF_6^-$ in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -5°C unter Rühren genau 350 mg (1,42 mmol) festes $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoH$. Es entsteht ein roter Niederschlag in einer rotvioletten Lösung. Man läßt die Temperatur auf +10°C ansteigen, wobei der Farbton der Flüssigkeit nach blauviolett umschlägt. Es wird zentrifugiert und in 40 ml n-Pentan von +20°C abgegossen. Dabei fällt ein feinkristalliner, violetter Niederschlag von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoPF_6$ aus. Man zentrifugiert und dekantiert ab; das Produkt wird 4 mal mit je 10 ml n-Pentan von -30°C gewaschen und im Hochvakuum 2 Stunden bei -20°C getrocknet.

Ausbeute: 330 mg (60%) Zersetzung: 40-50°C

Tricarbonyl-η^5-indenylwolframtetrafluoroborat
$(\eta^5\text{-}C_9H_7)(OC)_3WBF_4$ 4

Analog zur Vorschrift 1 werden 370 mg (1,12 mmol) $(C_6H_5)_3C^+BF_4^-$ mit 430 mg (1,12 mmol) $(\eta^5\text{-}C_9H_7)(OC)_3WH$ umgesetzt. Man erhält feinkristallines, purpurrotes $(\eta^5\text{-}C_9H_7)(OC)_3WBF_4$.

Ausbeute: 520 mg (99%) Zersetzung: 105-110°C

Pentacarbonylrheniumtetrafluoroborat
$(OC)_5ReBF_4$ 5

Zu einer Lösung von 540 mg (1,65 mmol) $(OC)_5ReH$ in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -40°C unter Rühren genau 530 mg (1,61 mmol) festes $(C_6H_5)_3C^+BF_4^-$. Es fällt ein feiner, gelber Niederschlag von $(OC)_5ReBF_4$ aus. Man versetzt mit 10 ml n-Pentan von -30°C, zentrifugiert und dekantiert ab; das Produkt wird 3 mal mit je 10 ml n-Pentan von -30°C gewaschen und im Hochvakuum 2 Stunden bei -20°C getrocknet.

Ausbeute: 660 mg (99%) Zersetzung: 135-145°C

Tetracarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdäntetrafluoroborat
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4Mo]BF_4$ 6a

I: In eine Lösung von 250 mg (0,75 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 leitet man unter Rühren einige Stunden über Molekularsieb 3 Å getrocknetes CO ein und läßt dabei die Temperatur von -30°C auf +20°C ansteigen. Es fällt ein feiner, gelber Niederschlag von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4Mo]BF_4$ aus. Man zentrifugiert und dekantiert ab; das Produkt wird 4 mal mit je 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen und im Hochvakuum 1 Stunde bei +40°C getrocknet. Umkristallisieren aus Aceton/$(C_2H_5)_2O$.

Ausbeute: 210 mg (78%) Zersetzung: 190-200°C

II: Läßt man eine Lösung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ in CH_2Cl_2 einige Stunden bei +20°C stehen, fällt ein feiner, gelbbrauner Niederschlag von verunreinigtem $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4Mo]BF_4$ aus, der durch Umkristallisieren aus Aceton gereinigt werden kann.

Tetracarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdänhexafluorophosphat
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4Mo]PF_6$ 6b

Analog zur Vorschrift 6a/II erhält man durch thermische Zersetzung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoPF_6$ bei +20°C gelbes $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4Mo]PF_6$.

Tetracarbonyl-η^5-cyclopentadienylwolframtetrafluoroborat
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4W]BF_4$ 7a

Analog zur Vorschrift 6a/II erhält man durch thermische Zersetzung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WBF_4$ bei +20°C gelbes $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4W]BF_4$.

Zersetzung: 195-200°C

Tetracarbonyl-η^5-cyclopentadienylwolframhexafluorophosphat
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4W]PF_6$ 7b

Analog zur Vorschrift 6a/II liefert die thermische Zersetzung

von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WPF_6$ bei +20°C gelbes $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4W]PF_6$. Die $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WPF_6$-haltige Lösung erhält man durch Umsetzung von $(C_6H_5)_3C^+PF_6^-$ mit $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WH$ (Molverhältnis 1:1) in CH_2Cl_2.

Zersetzung: 220-230°C

Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmethylenwolframtrifluormethylsulfonat
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2]O_3SCF_3$ 8

Zu einer Suspension von 580 mg (1,53 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2OCH_3$ in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -35°C unter Rühren 360 mg (0,3 ml; 1,62 mmol) $(CH_3)_3SiO_3SCF_3$ und läßt die Temperatur auf genau -28°C ansteigen. Im Verlauf einer Stunde entsteht ein feiner, gelber Niederschlag von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2]O_3SCF_3$. Man kühlt auf -40°C und dekantiert ab; das Produkt wird 4 mal mit je 10 ml n-Pentan von -40°C gewaschen und im Hochvakuum 3 Stunden bei -40°C getrocknet.

Ausbeute: ca. 600 mg (79%) Zersetzung: ab ca. -20°C

Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylwolframtrifluormethylsulfonat
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WO_3SCF_3$ 9

Festes $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2]O_3SCF_3$ zersetzt sich bei +20°C im Verlauf weniger Minuten unter Bildung eines rotgelben Gemisches verschiedener Substanzen; das darin enthaltene $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WO_3SCF_3$ kann durch Extraktion mit wenig CH_2Cl_2 und Überschichten der roten Lösung mit n-Pentan bei -60°C in Form dunkelroter, nadelförmiger Kristalle gewonnen werden.

Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylethylenmolybdäntetrafluoroborat
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_2H_4)]BF_4$ 10

In eine Lösung von 470 mg (1,42 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 leitet man unter Rühren einige Stunden über Molekularsieb 3 Å getrocknetes C_2H_4 ein und läßt dabei die Tempera-

tur von -30°C auf +20°C ansteigen. Es fällt ein feinkristalliner, gelber Niederschlag von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_2H_4)]BF_4$ aus. Man zentrifugiert und dekantiert ab; das Produkt wird 4 mal mit je 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen und im Hochvakuum 1 Stunde bei +40°C getrocknet. Umkristallisieren aus Aceton/$(C_2H_5)_2O$.

Ausbeute: 400 mg (79%) Zersetzung: 102-108°C

Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienyltriphenylphosphinmolybdäntetrafluoroborat

$\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo[P(C_6H_5)_3]\}BF_4$ ≡11

Zu einer Lösung von 440 mg (1,33 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -30°C unter Rühren 350 mg (1,33 mmol) festes $P(C_6H_5)_3$. Es fällt ein feinkristalliner, gelber Niederschlag von $\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo[P(C_6H_5)_3]\}BF_4$ aus. Man versetzt mit 20 ml $(C_2H_5)_2O$, zentrifugiert und dekantiert ab; das Produkt wird 4 mal mit je 10 ml $(C_2H_5)_2O$ gewaschen und im Hochvakuum 1 Stunde bei +40°C getrocknet. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2/$(C_2H_5)_2O$.

Ausbeute: 780 mg (99%) Zersetzung: 195-200°C

Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienyltrichlorphosphanmolybdäntetrafluoroborat

$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(PCl_3)]BF_4$ ≡12

Zu einer Lösung von 400 mg (1,21 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -30°C unter Rühren 310 mg (0,2 ml; 2,26 mmol) PCl_3 und läßt die Temperatur auf +20°C ansteigen. Es fällt ein feiner, gelber Niederschlag von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(PCl_3)]BF_4$ aus. Man zentrifugiert und dekantiert ab; das Produkt wird 4 mal mit je 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen und im Hochvakuum 1 Stunde bei +40°C getrocknet.

Ausbeute: 450 mg (80%) Zersetzung: 120-123°C

Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl-bis(diphenylacetylen)molybdäntetrafluoroborat

$\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)Mo[C_2(C_6H_5)_2]_2\}BF_4$ 13

Zu einer Lösung von 520 mg (1,57 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -30°C unter Rühren 670 mg (3,76 mmol) festes $C_2(C_6H_5)_2$ und läßt die Temperatur auf +20°C ansteigen. Man rührt einige Tage unter Lichtausschluß bis ein gelber Niederschlag in einer gelbroten Lösung entstanden ist. Es wird mit 20 ml $(C_2H_5)_2O$ versetzt, zentrifugiert und abdekantiert. Das durch größere Mengen $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_4Mo]BF_4$ verunreinigte Rohprodukt extrahiert man mit 3 mal 10 ml CH_2Cl_2, engt die orangegelbe CH_2Cl_2-Lösung auf 5 ml ein und versetzt mit 20 ml $(C_2H_5)_2O$. Dabei fällt ein feinkristalliner, orangegelber Niederschlag von $\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)Mo[C_2(C_6H_5)_2]_2\}BF_4$ aus. Man zentrifugiert und dekantiert ab; das Produkt wird 3 mal mit je 10 ml $(C_2H_5)_2O$ gewaschen und im Hochvakuum 1 Stunde bei +40°C getrocknet. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2/n-Pentan.

Ausbeute: 370 mg (37%) Zersetzung: 163-168°C

Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl-bis(diphenylacetylen)wolframtetrafluoroborat

$\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)W[C_2(C_6H_5)_2]_2\}BF_4$ 14

Analog zur Vorschrift 13 werden 600 mg (1,43 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WBF_4$ mit 260 mg (1,46 mmol) $C_2(C_6H_5)_2$ umgesetzt. Man erhält feinkristallines, gelbes $\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)W[C_2(C_6H_5)_2]_2\}BF_4$.

Ausbeute: 220 mg (21%) Zersetzung: 223-228°C

Acetonitriltricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdäntetrafluoroborat

$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(CH_3CN)]BF_4$ 15

Zu einer Lösung von 350 mg (1,05 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -30°C unter Rühren 80 mg (0,1 ml;

1,95 mmol) CH_3CN und läßt die Temperatur auf +20°C ansteigen. Es entsteht eine orangegelbe Lösung, die in 40 ml n-Pentan gegossen wird. Dabei fällt ein feinkristalliner, orangegelber Niederschlag von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(CH_3CN)]BF_4$ aus. Man zentrifugiert und dekantiert ab; das Produkt wird 4 mal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum 1 Stunde bei +30°C getrocknet.

Ausbeute: 390 mg (99%) Zersetzung: 137-140°C

Acetontricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdäntetrafluoroborat
$\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo[(CH_3)_2CO]\}BF_4$ 16

Analog zur Vorschrift 15 werden 430 mg (1,30 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ mit 80 mg (0,1 ml; 1,38 mmol) $(CH_3)_2CO$ umgesetzt. Man erhält feinkristallines, rotes $\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo[(CH_3)_2CO]\}BF_4$.

Ausbeute: 490 mg (97%) Zersetzung: 87-90°C

Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmethylenchloridmolybdänhexafluorophosphat
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(CH_2Cl_2)]PF_6$ 17

Zu einer Lösung von 720 mg (1,85 mmol) $(C_6H_5)_3C^+PF_6^-$ in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -40°C unter Rühren genau 455 mg (1,85 mmol) festes $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoH$. Es fällt ein feinkristalliner, roter Niederschlag von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(CH_2Cl_2)]PF_6$ aus. Man versetzt mit 20 ml n-Pentan von -40°C, zentrifugiert rasch und dekantiert ab; das Produkt wird 4 mal mit je 10 ml n-Pentan von -40°C gewaschen und im Hochvakuum 2 Stunden bei -20°C getrocknet.

Ausbeute: 870 mg (99%) Zersetzung: 30-40°C

Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmethylenchloridwolframhexafluorophosphat
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W(CH_2Cl_2)]PF_6$ 18

Analog zur Vorschrift 17 werden 1,0 g (2,58 mmol) $(C_6H_5)_3C^+PF_6^-$

mit 860 mg (2,58 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WH$ umgesetzt. Man erhält feinkristallines, hellrotes $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W(CH_2Cl_2)]PF_6$.

Ausbeute: 1,32 g (91%) Zersetzung: 105-110°C

Aquotricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdäntetrafluoroborat
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(H_2O)]BF_4$ 19

400 mg (1,21 mmol) festes, feinverteiltes $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ läßt man bei +20°C 1 Stunde unter H_2O-haltiger Ar-Atmosphäre liegen. Dabei entsteht dunkelrotes $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(H_2O)]BF_4$. Das Produkt wird im Hochvakuum 1 Stunde bei +40°C getrocknet.

Ausbeute: 420 mg (99%) Zersetzung: 117-120°C

Hydrat von Aquotricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdäntetrafluoroborat
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(H_2O)]BF_4 \cdot nH_2O$ 20

Läßt man festes, fein verteiltes $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(H_2O)]BF_4$ bei +20°C 1 Tag unter H_2O-haltiger Ar-Atmosphäre liegen, entsteht zinnoberrotes $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(H_2O)]BF_4 \cdot nH_2O$.

Zersetzung: 65-70°C

μ_3-Oxo-tris(dicarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdän)tetrafluoroborat
$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Mo]_3O\}BF_4$ 21

Läßt man eine Lösung von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_3H_6O)]BF_4$ 23 in CH_2Cl_2 2 Wochen in einem nicht ganz diffusionsdicht verschlossenen Schlenk-Rohr bei +20°C stehen, erhält man $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Mo]_3O\}BF_4$ in Form regelmäßiger, dunkelroter Kristalle, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen.

Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienyloxiranmolybdäntetrafluoroborat
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_2H_4O)]BF_4$ 22

Zu einer Lösung von 380 mg (1,14 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -30°C unter Rühren 90 mg (0,1 ml; 2,04

mmol) Oxiran. Es fällt ein feinkristalliner, purpurroter Niederschlag von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_2H_4O)]BF_4$ aus. Man versetzt mit 20 ml n-Pentan von -70°C, zentrifugiert rasch und dekantiert ab; das Produkt wird 3 mal mit je 10 ml n-Pentan von -70°C gewaschen und im Hochvakuum 3 Stunden bei -40°C getrocknet.

Ausbeute: 420 mg (98%) Zersetzung: 35-40°C

Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienyloxetanmolybdäntetrafluoroborat
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_3H_6O)]BF_4$ 23

Zu einer Lösung von 430 mg (1,30 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -30°C unter Rühren 90 mg (0,1 ml; 1,55 mmol) Oxetan. Es entsteht eine rote Lösung, die mit 20 ml n-Pentan von -30°C versetzt wird. Dabei fällt ein feinkristalliner, roter Niederschlag von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_3H_6O)]BF_4$ aus. Man zentrifugiert und dekantiert ab; das Produkt wird 4 mal mit je 10 ml n-Pentan von -30°C gewaschen und im Hochvakuum 2 Stunden bei -20°C getrocknet.

Ausbeute: 500 mg (99%) Zersetzung: 73-83°C

Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienyltetrahydrofuranmolybdäntetrafluoroborat
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_4H_8O)]BF_4$ 24

Analog zur Vorschrift 23 werden 570 mg (1,72 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ mit 270 mg (0,3 ml; 3,74 mmol) Tetrahydrofuran umgesetzt. Man erhält feinkristallines, rotes $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_4H_8O)]BF_4$.

Ausbeute: 680 mg (98%) Zersetzung: 80-89°C

Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienyldioxanmolybdäntetrafluoroborat
$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_4H_8O_2)]BF_4$ 25

Zu 260 mg (0,78 mmol) festem $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ gibt man bei +12°C unter Rühren ein Gemisch aus 3 ml Dioxan und 1 ml n-Pentan.

Nach 1 Stunde versetzt man mit 10 ml n-Pentan. Dabei fällt ein feinkristalliner, purpurroter Niederschlag von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_4H_8O_2)]BF_4$ aus. Man zentrifugiert und dekantiert ab; das Produkt wird 4 mal mit je 10 ml n-Pentan von -20°C gewaschen und im Hochvakuum 2 Stunden bei -20°C getrocknet.

Ausbeute: 320 mg (97%) Zersetzung: 80-86°C

Dioxan-bis(tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdäntetrafluoroborat)
$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2C_4H_8O_2\}(BF_4)_2$ 26

Zu einer Lösung von 600 mg (1,81 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -10°C unter Rühren 210 mg (0,2 ml; 2,38 mmol) Dioxan. Es fällt ein feinkristalliner, purpurroter Niederschlag von $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2C_4H_8O_2\}(BF_4)_2$ aus. Man zentrifugiert und dekantiert ab; das Produkt wird 2 mal mit je 5 ml CH_2Cl_2 und 2 mal mit je 10 ml n-Pentan von -20°C gewaschen und im Hochvakuum 2 Stunden bei -20°C getrocknet.

Ausbeute: 550 mg (81%) Zersetzung: 95-105°C

μ-Hydrido-bis(tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdän)tetrafluoroborat
$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2H\}BF_4$ 27a

Zu einer Lösung von 230 mg (0,69 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -30°C unter Rühren 170 mg (0,69 mmol) festes $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoH$ und läßt die Temperatur auf -10°C ansteigen. Es fällt ein feinkristalliner, purpurroter Niederschlag von $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2H\}BF_4$ aus. Man versetzt mit 20 ml n-Pentan von -30°C, zentrifugiert und dekantiert

ab; das Produkt wird 4 mal mit je 10 ml n-Pentan von -30°C gewaschen und im Hochvakuum 2 Stunden bei -20°C getrocknet.

Ausbeute: 390 mg (98%) Zersetzung: 209-212°C

μ-Hydrido-bis(tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdän)hexafluorophosphat

$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2H\}PF_6$ 27b

Analog zur Vorschrift 27a werden 890 mg (2,28 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoPF_6$ mit 560 mg (2,28 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoH$ umgesetzt. Man erhält feinkristallines, purpurrotes $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2H\}PF_6$.

Ausbeute: 1,32 g (91%) Zersetzung: 224-226°C

μ-Hydrido-bis(tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylwolfram)tetrafluoroborat

$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W]_2H\}BF_4$ 28a

Analog zur Vorschrift 27a werden 390 mg (0,93 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WBF_4$ mit 310 mg (0,93 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WH$ umgesetzt. Man erhält feinkristallines, purpurrotes $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W]_2H\}BF_4$.

Ausbeute: 640 mg (92%) Zersetzung: 162-164°C

μ-Hydrido-bis(tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylwolfram)hexafluorophosphat

$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W]_2H\}PF_6$ 28b

Zu einer Lösung von 420 mg (1,08 mmol) $(C_6H_5)_3C^+PF_6^-$ in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -10°C unter Rühren 720 mg (2,16 mmol) festes $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WH$. Es fällt ein feinkristalliner, purpurroter Niederschlag von $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W]_2H\}PF_6$ aus. Man versetzt mit 20 ml n-Pentan von -30°C, zentrifugiert und dekantiert ab; das Produkt wird 4 mal mit je 10 ml n-Pentan von -30°C gewaschen und im Hochvakuum 2 Stunden bei -20°C getrocknet.

Ausbeute: 810 mg (93%) Zersetzung: 143-146°C

μ-Hydrido-(tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdän)-(tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylwolfram)tetrafluoroborat
$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(OC)_6MoW]H\}BF_4$ [29]

I: Analog zur Vorschrift [27a] werden 520 mg (1,57 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ mit 530 mg (1,59 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WH$ umgesetzt. Man erhält feinkristallines, purpurrotes $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(OC)_6MoW]H\}BF_4$.

Ausbeute: 980 mg (94%) Zersetzung: 166-170°C

II: Zu einer Lösung von 540 mg (1,29 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WBF_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -10°C unter Rühren 320 mg (1,30 mmol) festes $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoH$. Im Verlauf von 24 Stunden fällt ein feinkristalliner, purpurroter Niederschlag von $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(OC)_6MoW]H\}BF_4$ aus. Man zentrifugiert und dekantiert ab; das Produkt wird 3 mal mit je 10 ml n-Pentan von -30°C gewaschen und im Hochvakuum 2 Stunden bei -20°C getrocknet.

Ausbeute: 640 mg (75%)

μ-Methyl-bis(tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylmolybdän)tetrafluoroborat
$\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2CH_3\}BF_4$ [30]

Zu einer Lösung von 980 mg (2,95 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ in 15 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -10°C unter Rühren 780 mg (3,00 mmol) festes $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoCH_3$ und läßt die Temperatur langsam auf +20°C ansteigen. Es entsteht eine gelbrote Lösung, die nach 2 Stunden mit 4 mal 5 ml n-Pentan versetzt wird. Dabei fällt ein feinkristalliner, orangeroter Niederschlag von $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]_2CH_3\}BF_4$ aus. Man zentrifugiert und dekantiert ab; das Produkt wird 4 mal mit je 10 ml n-Pentan von -20°C gewaschen und im Hochvakuum 2 Stunden bei -20°C getrocknet.

Ausbeute: 1,3 g (74%) Zersetzung: 130-138°C

Tricarbonyl-η^5-cyclopentadienylwolframmethylen(triethyl)ammoniumtrifluormethylsulfonat

$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2N(C_2H_5)_3]O_3SCF_3$ 31

Zu einer Suspension von 450 mg (0,91 mmol) $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2]O_3SCF_3$ in 15 ml n-Pentan gibt man bei -40°C unter Rühren 150 mg (0,2 ml; 1,48 mmol) $N(C_2H_5)_3$ und läßt die Temperatur langsam auf +20°C ansteigen. Es entsteht ein feinkristalliner, gelber Niederschlag von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2N(C_2H_5)_3]O_3SCF_3$. Man zentrifugiert und dekantiert ab; das Produkt wird 3 mal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum 1 Stunde bei +40°C getrocknet. Umkristallisieren aus $CH_2Cl_2/(C_2H_5)_2O$.

Ausbeute: 510 mg (94%) Zersetzung: 137-139°C

3. Cyclisierung von Oxiran mit Aceton zu 2.2-Dimethyl-1.3-Dioxolan

Katalysator: $\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo[(CH_3)_2CO]\}BF_4$ 16

Zu einer Lösung von 150 mg (0,38 mmol) $\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo[(CH_3)_2CO]\}BF_4$ in 1 ml Aceton tropft man bei +5°C unter Rühren langsam eine Lösung von 620 mg (0,7 ml; 14,1 mmol) Oxiran in 3 ml Aceton. Es entsteht 2.2-Dimethyl-1.3-Dioxolan in einer Ausbeute von über 90%. Durch Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird der Katalysator $\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo[(CH_3)_2CO]\}BF_4$ quantitativ, in unveränderter Form zurückgewonnen.

Nr.	Summenformel	C [%]		H [%]		N [%]	
		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
1	$C_8H_5BF_4MoO_3$	28,27	28,95	1,64	1,52	-	-
2	$C_8H_5BF_4O_3W$	23,63	22,88	1,39	1,20	-	-
4	$C_{12}H_7BF_4O_3W$	31,47	30,67	1,63	1,50	-	-
5	$C_5BF_4O_5Re$	15,44	14,53	-	-	-	-
6a	$C_9H_5BF_4MoO_4$	29,88	30,03	1,64	1,40	-	-
7a	$C_9H_5BF_4O_4W$	24,35	24,13	1,03	1,13	-	-
7b	$C_9H_5F_6O_4PW$	21,80	21,36	1,04	1,00	-	-
9	$C_9H_5F_3O_6SW$	22,93	22,42	1,42	1,05	-	-
10	$C_{10}H_9BF_4MoO_3$	32,61	33,37	2,69	2,52	-	-
11	$C_{26}H_{20}BF_4MoO_3P$	52,16	52,55	3,67	3,39	-	-
12	$C_8H_5BCl_3F_4MoO_3P$	20,65	20,48	1,32	1,07	-	-
13	$C_{34}H_{25}BF_4MoO$	63,98	64,58	4,09	3,99	-	-
14	$C_{34}H_{25}BF_4OW$	55,89	56,69	3,49	3,50	-	-
15	$C_{10}H_8BF_4MoNO_3$	32,09	32,20	2,22	2,16	3,74	3,76
16	$C_{11}H_{11}BF_4MoO_4$	33,87	33,88	2,85	2,84	-	-
17	$C_9H_7Cl_2F_6MoO_3P$	23,16	22,76	1,53	1,49	-	-
18	$C_9H_7Cl_2F_6O_3PW$	18,95	19,20	1,30	1,25	-	-
19	$C_8H_7BF_4MoO_4$	27,23	27,46	2,14	2,02	-	-
22	$C_{10}H_9BF_4MoO_4$	29,74	31,95	2,36	2,41	-	-
23	$C_{11}H_{11}BF_4MoO_4$	32,90	33,88	2,61	2,84	-	-
24	$C_{12}H_{13}BF_4MoO_4$	34,93	35,67	3,51	3,24	-	-
25	$C_{12}H_{13}BF_4MoO_5$	33,23	34,31	2,94	3,12	-	-
26	$C_{20}H_{18}B_2F_8Mo_2O_8$	30,47	31,95	2,64	2,41	-	-
27a	$C_{16}H_{11}BF_4Mo_2O_6$	32,74	33,25	2,13	1,92	-	-
27b	$C_{16}H_{11}F_6Mo_2O_6P$	30,14	30,21	2,03	1,74	-	-
28a	$C_{16}H_{11}BF_4O_6W_2$	26,04	25,49	1,76	1,47	-	-
28b	$C_{16}H_{11}F_6O_6PW_2$	23,49	23,66	1,61	1,37	-	-
29	$C_{16}H_{11}BF_4MoO_6W$	28,21	28,86	1,70	1,67	-	-
30	$C_{17}H_{13}BF_4Mo_2O_6$	33,14	34,49	2,41	2,21	-	-
31	$C_{16}H_{22}F_3NO_6SW$	32,30	32,17	3,77	3,71	2,23	2,35

Tab. 13: Analysendaten der Verbindungen 1 - 31

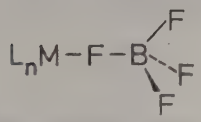
E. Zusammenfassung

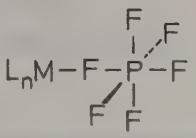
Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese neuer lewissaurer Carbonylverbindungen von Übergangsmetallen und ihre Anwendung in der präparativen metallorganischen Chemie.

1. Die Reaktion von Übergangsmetallcarbonylhydriden L_nMH [L_nM = $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo$, $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W$, $(\eta^5\text{-}C_9H_7)(OC)_3W$, $(OC)_5Re$] mit Triphenylcarbeniumsalzen $(C_6H_5)_3C^+X^-$ (X = BF_4, PF_6) führt unter H^--Abstraktion zur Bildung von L_nMX-Systemen:

$$L_nMH + (C_6H_5)_3C^+X^- \longrightarrow L_nMX + (C_6H_5)_3CH$$

Die in diesen Verbindungen enthaltenen Kation-Komponenten $[L_nM]^+$ sind formale 16-Elektronen-Spezies und starke metallorganische Lewissäuren; infolgedessen kommt es zu einer IR-spektroskopisch eindeutig nachweisbaren Koordination der Anionen X^-:





Die metallorganischen Lewissäuren $[L_nM]^+$ konkurrieren mit den anorganischen Lewissäuren BF_3 bzw. PF_5 um die Base F^-.

2. Die koordinierten Anionen X^- in den L_nMX-Komplexen sind ideale "leaving groups".

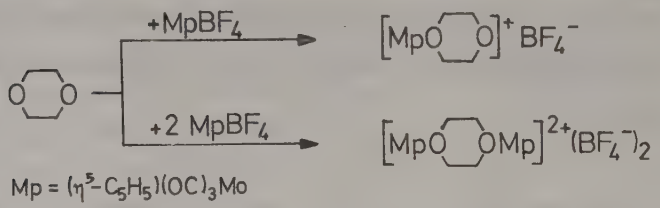
   a. Durch Umsetzung mit neutralen Nukleophilen Y [Y = CO, C_2H_4, PR_3, CH_3CN, $(CH_3)_2CO$, CH_2Cl_2, H_2O, R_2O] können unter schonenden Bedingungen und mit hohen Ausbeuten kationische Carbonylsysteme $[L_nMY]^+$ erhalten werden:

$$L_nMX + Y \longrightarrow [L_nMY]^+X^-$$

b. Bei der Reaktion von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MBF_4$ (M = Mo, W) mit Diphenylacetylen $C_2(C_6H_5)_2$ entstehen unter Austritt von zwei CO kationische Bis(alkin)-Komplexe:

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MBF_4 + 2\ C_2(C_6H_5)_2 \longrightarrow \{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)M[C_2(C_6H_5)_2]_2\}^+BF_4^- + 2\ CO$$

c. Der "zweibasische" cyclische Ether Dioxan ergibt mit $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBF_4$ (= $MpBF_4$) je nach den Reaktionsbedingungen mono- oder dinukleare Kationen:



d. Übergangsmetallcarbonyl-hydrido- oder -methyl-Komplexe $L_nM'R$ [L_nM' = $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo$, $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W$; R = H, CH_3] bilden mit L_nMX H- oder CH_3-verbrückte Systeme:

$$L_nM'R + L_nMX \longrightarrow [L_nM'\text{-}R\text{-}ML_n]^+X^-$$

3. Einige der $[L_nMY]^+X^-$-Verbindungen haben interessante chemische Eigenschaften.

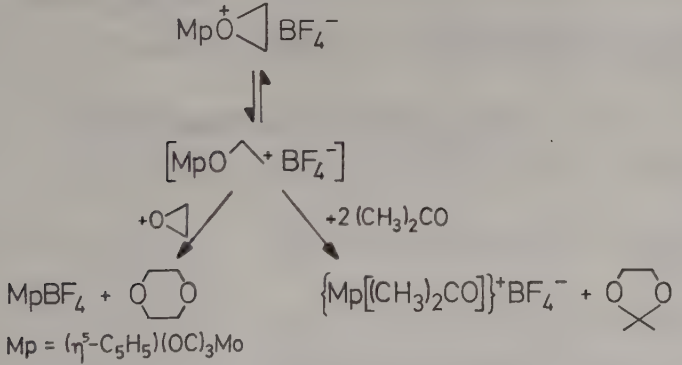
a. Der Aquokomplex $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(H_2O)]^+BF_4^-$ ist eine starke Brönsted-Säure. Die Acidität des koordinierten H_2O führt dazu, daß $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(H_2O)]^+BF_4^-$

im festen Zustand über H-Brücken doppelt gebundenes BF_4^- enthält,

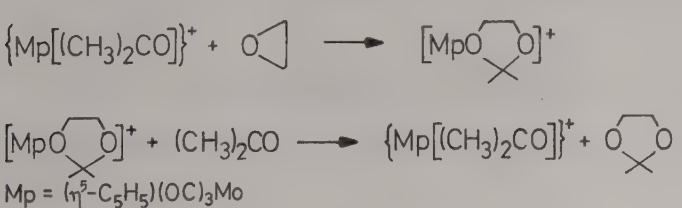
unter weiterer H_2O-Aufnahme ein Hydrat bildet,

leicht unter Ersatz von zwei H^+ im H_2O-Liganden durch $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo]^+$ und Austritt von drei CO in den Cluster $\{[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Mo]_3O\}^+BF_4^-$ übergeht.

b. Im Oxirankomplex $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo(C_2H_4O)]^+BF_4^-$ erfolgt in Lösung bereits bei tiefen Temperaturen eine Ringöffnung. Die dabei entstehende stabilisierte Carbenium-Zwischenstufe $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoO\diagup\!\!\!\diagdown^+BF_4^-]$ reagiert in CH_2Cl_2 mit freiem Epoxid unter Bildung von Dioxan, mit Aceton unter Bildung von 2.2-Dimethyl-1.3-Dioxolan:



2.2-Dimethyl-1.3-Dioxolan ist auch durch direkte Cyclisierung von Oxiran und Aceton mit $\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3Mo[(CH_3)_2CO]\}^+$ als Katalysator zugänglich:



4. Die OCH_3^--Abstraktion aus $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2OCH_3$ mit $(CH_3)_3SiO_3SCF_3$ ergibt einen kationischen CH_2-Carbenkomplex:

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2OCH_3 + (CH_3)_3SiO_3SCF_3 \longrightarrow$$

$$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2]O_3SCF_3 + (CH_3)_3SiOCH_3$$

Er kann bei -28°C isoliert werden und disproportioniert im festen Zustand bereits ab ca. -20°C langsam unter Bildung von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3W(C_2H_4)]^+O_3SCF_3^-$ und $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WO_3SCF_3$. Bei der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2]O_3SCF_3$ mit $N(C_2H_5)_3$ entsteht die Ammoniumverbindung $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2N(C_2H_5)_3]^+O_3SCF_3^-$:

$$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2]O_3SCF_3 + N(C_2H_5)_3 \longrightarrow$$

$$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCH_2N(C_2H_5)_3]^+O_3SCF_3^-$$

Literaturverzeichnis

1) J.E. Ellis; J. Organomet. Chem. 86, 1 (1975).

2) H.D. Kaesz und R.B. Saillant; Chem. Rev. 72, 231 (1972).

3) R.R. Schrock und G.W. Parshall; Chem. Rev. 76, 243 (1976).

4) E.W. Abel und S.P. Tyfield; Adv. Organomet. Chem. 8, 117 (1970).

5) F.D. Mango; Coord. Chem. Rev. 15, 109 (1975).

6) L.P. Yur'eva; Russ. Chem. Rev. 43, 48 (1974).

7) R.R. Schrock und J.A. Osborn; J. Am. Chem. Soc. 98, 2134 und 2143 (1976).

8) R.J. Haines und G.J. Leigh; Chem. Soc. Rev. 4, 155 (1975).

9) T. Kruck und M. Noack; Chem. Ber. 97, 1693 (1964).

10) H. Behrens, E. Ruyter und H. Wakamatsu; Z. Anorg. Allg. Chem. 349, 241 (1967).

11) W. Jetz und R.J. Angelici; J. Am. Chem. Soc. 94, 3799 (1972).

12) M. Rosenblum; Acc. Chem. Res. 7, 122 (1974).

13) P. Lennon, M. Madhavarao, A. Rosan und M. Rosenblum; J. Organomet. Chem. 108, 93 (1976).

14) P. Lennon, A.M. Rosan und M. Rosenblum; J. Am. Chem. Soc. 99, 8426 (1977).

15) H. Werner und W. Hofmann; Chem. Ber. 110, 3481 (1977).

16) J.C. Kotz und D.G. Pedrotty; Organomet. Chem. Rev., Sect. A 4, 479 (1969).

17) J.A. Ferguson und T.J. Meyer; Inorg. Chem. 10, 1025 (1971).

18) P.F. Boyle und K.M. Nicholas; J. Organomet. Chem. 114, 307 (1976).

19) P.J. Harris, S.A.R. Knox, R.J. McKinney und F.G.A. Stone; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1009 (1978).

20) M. Brookhart und G.O. Nelson; J. Am. Chem. Soc. 99, 6099 (1977).

21) M.L.H. Green und P.L.I. Nagy; Proc. Chem. Soc., London, 378 (1961).

22) M.A. Haas; Organomet. Chem. Rev., Sect. A 4, 307 (1969).

23) M.R. Rosenthal; J. Chem. Educ. 50, 331 (1973).

24) T.S. Piper, F.A. Cotton und G. Wilkinson; J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 165 (1955).

25) B.F. Hallam, O.S. Mills und P.L. Pauson; J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 313 (1955).

26) T.S. Piper und G. Wilkinson; J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 104 (1956).

27) B.F. Hallam und P.L. Pauson; J. Chem. Soc., 3030 (1956).

28) W.P. Giering und M. Rosenblum; Chem. Commun., 441 (1971).

29) B.D. Dombek und R.J. Angelici; Inorg. Chim. Acta 7, 345 (1973).

30) D.L. Reger, C.J. Coleman und P.J. McElligott; J. Organomet. Chem. 171, 73 (1979).

31) M.L.H. Green und P.L.I. Nagy; Proc. Chem. Soc., London, 74 (1962).

32) A. Salzer und H. Werner; Z. Anorg. Allg. Chem. 418, 88 (1975).

33) A. Salzer und H. Werner; J. Organomet. Chem. 87, 101 (1975).

34) D.E. Webster; Adv. Organomet. Chem. 15, 147 (1977).

35) G.F. Emerson und R. Pettit; J. Am. Chem. Soc. 84, 4591 (1962).

36) G.F. Emerson, J.E. Mahler und R. Pettit; Chem. Ind. (London), 836 (1964).

37) D.A.T. Young, J.R. Holmes und H.D. Kaesz; J. Am. Chem. Soc. 91, 6968 (1969).

38) M. Brookhart und D.L. Harris; Inorg. Chem. 13, 1540 (1974).

39) M. Brookhart, T.H. Whitesides und J.M. Crockett; Inorg. Chem. 15, 1550 (1976).

40) G.A. Olah, G. Liang und S.H. Yu; J. Org. Chem. 41, 2227 (1976).

41) F.A. Cotton und A.G. Stanislowski; J. Am. Chem. Soc. 96, 5074 (1974).

42) S.D. Ittel, F.A. Van-Catledge, C.A. Tolman und J.P. Jesson; J. Am. Chem. Soc. 100, 1317 (1978).

43) J.M. Williams, R.K. Brown, A.J. Schultz, G.D. Stucky und S.D. Ittel; J. Am. Chem. Soc. 100, 7407 (1978).

44) Y.W. Yared, S.L. Miles, R. Bau und C.A. Reed; J. Am. Chem. Soc. 99, 7076 (1977).

45) C. Crocker, R.J. Errington, W.S. McDonald, K.J. Odell und B.L. Shaw; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 498 (1979).

46) R.B. Calvert und J.R. Shapley; J. Am. Chem. Soc. 99, 5225 (1977).

47) A. Eisenstadt, G. Scharf und B. Fuchs; Tetrahedron Lett. 8, 679 (1971).

48) A.N. Nesmeyanov, I.I. Kritskaya und E.I. Fedin; Dokl. Akad. Nauk SSSR 164, 1058 (1965).

49) S.P. Gubin und L.I. Denisovich; J. Organomet. Chem. 15, 471 (1968).

50) E.C. Johnson, T.J. Meyer und N. Winterton; Inorg. Chem. 10, 1673 (1971).

51) W.E. Williams und F.J. Lalor; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1329 (1973).

52) C.C. Addison, M. Kilner und A. Wojcicki; J. Chem. Soc., 4839 (1961).

53) C.C. Addison und M. Kilner; J. Chem. Soc. A, 1539 (1968).

54) F.L. Wimmer und M.R. Snow; Aust. J. Chem. 31, 267 (1978).

55) R. Usón, V. Riera, J. Gimeno, M. Laguna und M.P. Gamasa; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 996 (1979).

56) A. Scott und H. Taube; Inorg. Chem. 10, 62 (1971).

57) J. Peone jr. und L. Vaska; Angew. Chem. 83, 497 (1971).

58) A.E. Stevens und J.L. Beauchamp; J. Am. Chem. Soc. 101, 245 (1979).

59) D.L. Reger und M.D. Dukes; J. Organomet. Chem. 153, 67 (1978).

60) C.P. Casey; Org. Chem. Ser. Monogr. 33, 189 (1976).

61) E.O. Fischer und U. Schubert; J. Organomet. Chem. 100, 59 (1975).

62) W.P. Giering, M. Rosenblum und J. Tancrede; J. Am. Chem. Soc. 94, 7170 (1972).

63) W. Hieber und W. Hübel; Z. Elektrochem. 57, 235 (1953).

64) H.-W. Chen, W.L. Jolly, J. Kopf und T.H. Lee; J. Am. Chem. Soc. 101, 2607 (1979).

65) E.O. Fischer und K. Ulm; Z. Naturforsch., Teil B 16, 757 (1961).

66) L.F. Fieser und M. Fieser; Reagents for Organic Synthesis 1, 1256; Wiley and Sons, Inc.; New York 1967.

67) H.P. Dauben und L.R. Honnen; J. Am. Chem. Soc. 80, 5570 (1958).

68) J.R. Sanders; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1333 (1972).

69) J.R. Sanders; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 743 (1973).

70) P. Legzdins und D.T. Martin; Inorg. Chem. 18, 1250 (1979).

71) R.B. King; Inorg. Chim. Acta 2, 454 (1968).

72) H.G. Mayfield jun. und W.E. Bull; J. Chem. Soc. A, 2279 (1971).

73) D.M. Adams; Metal-Ligand and Related Vibrations; Edward Arnold Ltd; London 1967.

74) R.B. King und L.W. Houk; Can. J. Chem. 47, 2959 (1969).

75) L.E. Orgel; Inorg. Chem. 1, 25 (1962).

76) B.J. Hathaway, D.G. Holah und A.E. Underhill; J. Chem. Soc., 2444 (1962).

77) S. Buffagni, L.M. Vallarino und J.V. Quagliano; Inorg. Chem. 3, 671 (1964).

78) L.M. Vallarino, W.E. Hill und J.V. Quagliano; Inorg. Chem. 4, 1598 (1965).

79) M.R. Rosenthal und R.S. Drago; Inorg. Chem. 4, 840 (1965).

80) M.R. Rosenthal und R.S. Drago; Inorg. Chem. 5, 492 (1966).

81) H.D. Brown, R.H. Nuttal, J. McAvoy und D.W.A. Sharp; J.Chem. Soc. A, 892 (1966).

82) D.S. Brown, J.D. Lee, B.G.A. Melsom, B.J. Hathaway, I.M. Procter und A.A.G. Tomlinson; Chem. Commun., 369 (1967).

83) D.S. Brown, J.D. Lee und B.G.A. Melsom; Acta Crystallogr. Sect. B 24, 730 (1968).

84) I.M. Procter, B.J. Hathaway und P. Nicholls; J. Chem. Soc. A, 1678 (1968).

85) D.W. Herlocker und M.R. Rosenthal; Inorg. Chim. Acta 4, 501 (1970).

86) A.A.G. Tomlinson, M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares und L. Scaramuzza; J. Chem. Soc. A, 1671 (1972).

87) A.P. Gaughan jr., Z. Dori und J.A. Ibers; Inorg. Chem. 13, 1657 (1974).

88) R.J. Fitzgerald und R.S. Drago; J. Am. Chem. Soc. 89, 2879 (1967).

89) G. van Koten, K. Timmer, J.G. Noltes und A.L. Spek; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 250 (1978).

90) K. Richter, E.O. Fischer und C.G. Kreiter; J. Organomet. Chem. 122, 187 (1976).

91) E.O. Fischer, S. Walz, A. Ruhs und F.R. Kreißl; Chem. Ber. 111, 2765 (1978).

92) K. Bühler und W. Bues; Z. Anorg. Allg. Chem. 308, 62 (1961).

93) J. Goubeau und W. Bues; Z. Anorg. Allg. Chem. 268, 221 (1952).

94) M. Elian und R. Hoffmann; Inorg. Chem. 14, 1059 (1975).

95) A.J. Hart-Davis und R.J. Mawby; J. Chem. Soc. A, 2403 (1969).

96) A.J. Hart-Davis, C. White und R.J. Mawby; Inorg. Chim. Acta 4, 441 (1970).

97) S.A. Bell, J.C. Lancaster und W.R. McWhinnie; Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 405 (1971).

98) G.M. Begun und A.C. Rutenberg; Inorg. Chem. 6, 2212 (1967).

99) S.J. McLain, C.D. Wood und R.R. Schrock; J. Am. Chem. Soc. 99, 3519 (1977).

100) R.R. Schrock; Acc. Chem. Res. 12, 98 (1979).

101) N. Calderon, E.A. Ofstead und W.A. Judy; Angew. Chem. 88, 433 (1976).

102) C.P. Casey und T.J. Burkhardt; J. Am. Chem. Soc. 96, 7808 (1974).

103) P.G. Gassman und T.H. Johnson; J. Am. Chem. Soc. 99, 622 (1977).

104) R.R. Schrock und P.R. Sharp; J. Am. Chem. Soc. 100, 2389 (1978).

105) K.W. Barnett und D.W. Slocum; J. Organomet. Chem. 44, 1 (1972).

106) F.A. Adedeji, J.A. Connor, H.A. Skinner, L. Galyer und G. Wilkinson; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 159 (1976).

107) G.W. Parshall; Acc. Chem. Res. 8, 113 (1975).

108) R.A. Jackson; J. Organomet. Chem. 166, 17 (1979).

109) M. Schmeißer, P. Sartori und B. Lippsmeier; Chem. Ber. 103, 868 (1970).

110) M.L.H. Green und C.R. Hurley; J. Organomet. Chem. 10, 188 (1967).

111) M.L.H. Green, L.C. Mitchard und M.G. Swanwick; J. Chem. Soc. A, 794 (1971).

112) C.P. Casey, C.R. Cyr und R.A. Boggs; Synth. Inorg. Met. Org. Chem. 3, 249 (1973).

113) P.M. Treichel und K.P. Wagner; J. Organomet. Chem. 88, 199 (1975).

114) S. Hünig; Angew. Chem. 76, 400 (1964).

115) A. Davison und D.L. Reger; J. Am. Chem. Soc. 94, 9237 (1972).

116) A. Sanders, L. Cohen, W.P. Giering, D. Kenedy und C.V. Magatti; J. Am. Chem. Soc. 95, 5430 (1973).

117) A. Sanders, T. Bauch, C.V. Magatti, C. Lorenc und W.P. Giering; J. Organomet. Chem. 107, 359 (1976).

118) A.R. Curler; J. Am. Chem. Soc. 101, 604 (1979).

119) C.P. Casey und S.W. Polichnowski; J. Am. Chem. Soc. 99, 6097 (1977).

120) W. Kirmse; Org. Chem. Ser. Monogr. 1, 85 (1971).

121) F.D. Mango und I. Dvoretzky; J. Am. Chem. Soc. 88, 1654 (1966).

122) A. Davison, W.C. Krusell und R.C. Michaelson; J. Organomet. Chem. 72, C7 (1974).

123) T.C. Flood, F.J. DiSanti und D.L. Miles; Inorg. Chem. 15, 1910 (1976).

124) W.A. Herrmann; Angew. Chem. 90, 855 (1978).

125) M.R. Collier, B.M. Kingston und M.F. Lappert; Chem. Commun., 1498 (1970).

126) P.W. Jolly und R. Pettit; J. Am. Chem. Soc. 88, 5044 (1966).

127) M.L.H. Green, M. Ishaq und R.N. Whiteley; J. Chem. Soc. A, 1508 (1967).

128) P.E. Riley, C.E. Capshew, R. Pettit und R.E. Davis; Inorg. Chem. 17, 408 (1978).

129) A.E. Stevens und J.L. Beauchamp; J. Am. Chem. Soc. 100, 2584 (1978).

130) T. Ikariya und A. Yamamoto; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 720 (1974).

131) E.L. Muetterties und P.L. Watson; J. Am. Chem. Soc. 98, 4665 (1976).

132) R.R. Schrock; J. Organomet. Chem. 122, 209 (1976).

133) T. Ikariya und A. Yamamoto; J. Organomet. Chem. 118, 65 (1976).

134) G.A. Razuvaev, V.P. Mar'in und Y.A. Andrianov; J. Organomet. Chem. 174, 67 (1979).

135) P.J. Davidson, M.F. Lappert und R. Pearce; Chem. Rev. 76, 219 (1976).

136) N.J. Cooper und M.L.H. Green; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 761 (1974).

137) L. Farrugia und M.L.H. Green; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 416 (1975).

138) N.J. Cooper und M.L.H. Green; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1121 (1979).

139) D.N. Clark und R.R. Schrock; J. Am. Chem. Soc. 100, 6774 (1978).

140) R.R. Schrock; J. Am. Chem. Soc. 97, 6577 (1975).

141) L.J. Guggenberger und R.R. Schrock; J. Am. Chem. Soc. 97, 6578 (1975).

142) P.R. Sharp und R.R. Schrock; J. Organomet. Chem. 171, 43 (1979).

143) E.O. Fischer und D. Plabst; Chem. Ber. 107, 3326 (1974).

144) C.P. Casey und R.L. Anderson; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 895 (1975).

145) C. Masters, C. van der Woude und J.A. van Doorn; J. Am. Chem. Soc. 101, 1633 (1979).

146) S. Komiya und J.K. Kochi; J. Am. Chem. Soc. 98, 7599 (1976).

147) S. Komiya, J.C. Huffman und J.K. Kochi; Inorg. Chem. 16, 2138 (1977).

148) O.P. Anderson und A.B. Packard; Inorg. Chem. 18, 1129 (1979).

149) A.R. Byington und W.E. Bull; Inorg. Chim. Acta 21, 239 (1977).

150) D.L. Reger und C. Coleman; J. Organomet. Chem. 131, 153 (1977).

151) D.L. Reger und E.C. Culbertson; J. Organomet. Chem. 131, 297 (1977).

152) W. Strohmeier; Angew. Chem. 76, 873 (1964).

153) E.W. Abel, R.A.N. McLean, S.P. Tyfield, P.S. Braterman, A.P. Walker und P.J. Hendra; J. Mol. Spectrosc. 30, 29 (1969).

154) E.O. Fischer und K. Fichtel; Chem. Ber. 94, 1200 (1961).

155) E.O. Fischer, K. Fichtel und K. Öfele; Chem. Ber. 95, 249 (1962).

156) W. Hieber und T. Kruck; Z. Naturforsch., Teil B 16, 709 (1961).

157) T. Kruck und M. Noack; Chem. Ber. 96, 3028 (1963).

158) T. Kruck und M. Höfler; Chem. Ber. 96, 3035 (1963).

159) M. Pańkowski, B. Demerseman, G. Bouquet und M. Bigorgne; J. Organomet. Chem. 35, 155 (1972).

160) P.M. Treichel und G. Werber; Inorg. Chem. 4, 1098 (1965).

161) P.M. Treichel, R.L. Shubkin, K.W. Barnett und D. Reichard; Inorg. Chem. 5, 1177 (1966).

162) P.M. Treichel, K.W. Barnett und R.L. Shubkin; J. Organomet. Chem. 7, 449 (1967).

163) N.G. Connelly und L.F. Dahl; Chem. Commun., 880 (1970).

164) N.G. Connelly und J.D. Davies; J. Organomet. Chem. 38, 385 (1972).

165) A. Davison und D.L. Reger; J. Am. Chem. Soc. 94, 9237 (1972).

166) J.N. Braddock und T.J. Meyer; Inorg. Chem. 12, 723 (1973).

167) R.H. Reimann und E. Singleton; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2658 (1973).

168) R.H. Reimann und E. Singleton; J. Organomet. Chem. 59, C24 (1973).

169) R.H. Reimann und E. Singleton; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 808 (1974).

170) R. Mews; Angew. Chem. 87, 669 (1975).

171) D. Drew, D.J. Darensbourg und M.Y. Darensbourg; Inorg. Chem. 14, 1579 (1975).

172) P.M. Treichel und H.J. Mueh; J. Organomet. Chem. 122, 229 (1976).

173) M. Bottrill und M. Green; J. Am. Chem. Soc. 99, 5795 (1977).

174) M. Bottrill und M. Green; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2365 (1977).

175) R. Usón, V. Riera, J. Gimeno und M. Laguna; Transition Met. Chem. 2, 123 (1977).

176) E.O. Fischer und F.J. Gammel; Z. Naturforsch., Teil B 34, 1183 (1979).

177) F.R. Hartley; Chem. Rev. 73, 163 (1973).

178) H. Ernst; Diplomarbeit, Universität München 1979.

179) F. Calderazzo; Inorg. Chem. 4, 223 (1965).

180) W. Strohmeier und F.-J. Müller; Chem. Ber. 100, 2812 (1967).

181) W.A.G. Graham; Inorg. Chem. 7, 315 (1968).

182) D.E.C. Corbridge; Top. Phosphorus Chem. 6, 235 (1969).

183) J.B.P. Tripathi und M. Bigorgne; J. Organomet. Chem. 9, 307 (1967).

184) P.L. Watson und R.G. Bergmann; J. Am. Chem. Soc. 101, 2055 (1979).

185) J.W. Faller und H.H. Murray; J. Organomet. Chem. 172, 171 (1979).

186) K. Sünkel; Diplomarbeit, Universität München 1979.

187) S. Raghu und M. Rosenblum; J. Am. Chem. Soc. 95, 3060 (1973).

188) S.-B. Samuels, S.R. Berryhill und M. Rosenblum; J. Organomet. Chem. 166, C9 (1979).

189) H.G. Alt; J. Organomet. Chem. 127, 349 (1977).

190) M.L.H. Green, J. Knight und J.A. Segal; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2189 (1977).

191) J.L. Davidson und D.W.A. Sharp; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2531 (1975).

192) J.L. Davidson, M. Green, F.G.A. Stone und A.J. Welch; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 738 (1976).

193) R.B. King; Inorg. Chem. 7, 1044 (1968).

194) D.P. Tate, J.M. Augl, W.M. Ritchey, B.L. Ross und J.G. Grasselli; J. Am. Chem. Soc. 86, 3261 (1964).

195) P.M. Maitlis und A. Efraty; J. Organomet. Chem. 4, 172 (1965).

196) S. Fadel, K. Weidenhammer und M.L. Ziegler; Z. Anorg. Allg. Chem. 453, 98 (1979).

197) K.F. Purcell und R.S. Drago; J. Am. Chem. Soc. 88, 919 (1966).

198) J. Reedijk, A.P. Zuur und W.L. Groeneveld; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 1127 (1967).

199) C.D. Wood, S.J. McLain und R.R. Schrock; J. Am. Chem. Soc. 101, 3210 (1979).

200) A.F. Holleman und E. Wiberg; Lehrbuch der Anorganischen Chemie; Walter de Gruyter & Co.; Berlin 1971.

201) B.J. Hathaway und D.E. Webster; Proc. Chem. Soc., London, 14 (1963).

202) H.C. Clark und R.J. O'Brien; Inorg. Chem. 2, 1020 (1963).

203) S.D. Ittel und J.A. Ibers; Inorg. Chem. 14, 636 (1975).

204) M. Green, H.P. Kirsch, F.G.A. Stone und A.J. Welch; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1755 (1977).

205) V.A. Uchtman und L.F. Dahl; J. Am. Chem. Soc. 91, 3763 (1969).

206) G. Ciani, A. Sironi und V.G. Albano; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1667 (1977).

207) K. Mennemann und R. Mattes; Angew. Chem. 88, 92 (1976).

208) A.N. Nesmeyanov, K.I. Grandberg, V.P. Dyadchenko, D.A. Lemenovskii und E.G. Perevalova; Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 740 (1974).

209) S.A. Fouda und G.L. Rempel; Inorg. Chem. 18, 1 (1979).

210) B.N. Figgis und G.B. Robertson; Nature (London) 205, 694 (1965).

211) S.C. Chang und G.A. Jeffrey; Acta Crystallogr., Sect. B 26, 673 (1970).

212) K. Anzenhofer und J.J. DeBoer; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 286 (1969).

213) L.W. Hessel und C. Romers; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 545 (1969).

214) F.A. Cotton und J.G. Norman; Inorg. Chim. Acta 6, 411 (1972).

215) S.C. Burket und R.M. Badger; J. Am. Chem. Soc. 72, 4397 (1950).

216) F.E. Malherbe und H.J. Bernstein; J. Am. Chem. Soc. 74, 4408 (1952).

217) A. Rosowsky; Chem. Heterocycl. Compd. 19/1, 1 (1964).

218) F.G.A. Stone und H.J. Emeléus; J. Chem. Soc., 2755 (1950).

219) D.J. Worsfold und A.M. Eastham; J. Am. Chem. Soc. 79, 900 (1957).

220) A.A. Petrov; J. Gen. Chem. USSR 10, 981 (1940).

221) A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt und G. Wilkinson; J. Chem. Soc., 3653 (1962).

222) T. Madach und H. Vahrenkamp; Z. Naturforsch., Teil B 34, 573 (1979).

223) R. Mews; Angew. Chem. 89, 53 (1977).

224) R. Bau; Pure Appl. Chem. 50, 55 (1978).

225) R. Bau, R.G. Teller, S.W. Kirtley und T.F. Koetzle; Acc. Chem. Res. 12, 176 (1979).

226) D.A. Symon und T.C. Waddington; J. Chem. Soc. A, 953 (1971).

227) D.C. Harris und H.B. Gray; Inorg. Chem. 14, 1215 (1975).

228) K. Fauvel, R. Mathieu und R. Poilblanc; Inorg. Chem. 15, 976 (1976).

229) J. Knight und M.J. Mays; J. Chem. Soc. A, 711 (1970).

230) H. Werner und W. Hofmann; Angew. Chem. 91, 172 (1979).

231) A.J. Deeming, B.F.G. Johnson und J. Lewis; J. Chem. Soc. A, 2517 (1970).

232) A.J. Deeming, B.F.G. Johnson und J. Lewis; J. Chem. Soc. A, 2967 (1970).

233) M.P. Brown, R.J. Puddephatt, M. Rashidi und K.R. Seddon; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 516 (1978).

234) H.D. Kaesz; Chem. Br. 9, 344 (1973).

235) E.O. Fischer und E. Moser; J. Organomet. Chem. 3, 16 (1965).

236) E.O. Fischer und E. Moser; Z. Anorg. Allg. Chem. 342, 156 (1966).

237) J.C.T.R. Burckett-St.Laurent, J.S. Field, R.J. Haines und M. McMahon; J. Organomet. Chem. 153, C19 (1978).

238) R.D. Fischer und K. Noack; J. Organomet. Chem. 16, 125 (1969).

239) R.B. Calvert und J.R. Shapley; J. Am. Chem. Soc. 100, 7726 (1978).

240) F.A. Cotton; Prog. Inorg. Chem. 21, 1 (1976).

241) P.J. Davidson, M.F. Lappert und R. Pearce; Chem. Rev. 76, 219 (1976).

242) J.A.J. Jarvis, R. Pearce und M.F. Lappert; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 999 (1977).

243) A.F. Masters, K. Mertis, J.F. Gibson und G. Wilkinson; Nouv. J. Chim. 1, 389 (1977).

244) K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba und G. Wilke; Angew. Chem. 85, 1002 (1973).

245) C. Krüger, J.C. Sekutowski, H. Berke und R. Hoffmann; Z. Naturforsch., Teil B 33, 1110 (1978).

246) R.A. Andersen, E. Carmona-Guzman, J.F. Gibson und G. Wilkinson; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2204 (1976).

247) L.E. Manzer und L.J. Guggenberger; J. Organomet. Chem. 139, C34 (1977).

248) R.A. Andersen, R.A. Jones, G. Wilkinson, M.B. Hursthouse und K.M.A. Malik; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 283 (1977).

249) J. Holton, M.F. Lappert, D.G.H. Ballard, R. Pearce, J.L. Atwood und W.E. Hunter; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 45 (1979).

250) J. Holton, M.F. Lappert, D.G.H. Ballard, R. Pearce, J.L. Atwood und W.E. Hunter; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 54 (1979).

251) G. Natta, G. Mazzanti, U. Giannini und S. Cesca; Angew. Chem. 72, 39 (1960).

252) D.J. Cole-Hamilton und G. Wilkinson; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 797 (1977).

253) E.D. Jemmis, J. Chandrasekhar und P.v.R. Schleyer; J. Am. Chem. Soc. 101, 527 (1979).

254) H. Schmidbaur und W. Tronich; Chem. Ber. 101, 595 (1968).

255) H. Schmidbaur; Adv. Organomet. Chem. 14, 205 (1976).

256) R.R. Schrock; J. Am. Chem. Soc. 98, 5399 (1976).

257) F.R. Kreißl, C.G. Kreiter und E.O. Fischer; Angew. Chem. 84, 679 (1972).

258) T.F. Block, R.F. Fenske und C.P. Casey; J. Am. Chem. Soc. 98, 441 (1976).

259) F.R. Kreißl und W. Held; J. Organomet. Chem. 86, C10 (1975).

260) H. Schmidbaur; Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975).

261) L. Weber; J. Organomet. Chem. 131, 49 (1977).

262) N.A. Bailey, R.D. Gillard, M. Keeton, R. Mason und D.R. Russell; Chem. Commun., 396 (1966).

263) R.D. Gillard, M. Keeton, R. Mason, M.F. Pilbrow und D.R. Russell; J. Organomet. Chem. 33, 247 (1971).

264) M. Keeton, R. Mason und D.R. Russell; J. Organomet. Chem. 33, 259 (1971).

265) H. Koezuka, G.-E. Matsubayashi und T. Tanaka; Inorg. Chem. 15, 417 (1976).

266) T. Saito; Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 169 (1978).

267) F.R. Kreißl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und K. Weiß; Angew. Chem. 85, 617 (1973).

268) F.R. Kreißl und E.O. Fischer; Chem. Ber. 107, 183 (1974).

269) Organikum; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften; Berlin 1973.

270) E. Müller ed.; Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) I/2; Georg Thieme Verlag; Stuttgart 1959.

271) E.O. Fischer, W. Hafner und H.O. Stahl; Z. Anorg. Allg. Chem. 282, 47 (1955).

272) W. Beck, W. Hieber und G. Braun; Z. Anorg. Allg. Chem. 308, 23 (1961).

273) W.L. Jolly; Inorg. Synth. 11, 116 (1968).

274) H. Brix; Dissertation, Universität München 1977.

Lebenslauf:

Am 20. Mai 1942 wurde ich, Klaus Schloter, als Sohn des Feldwebels Wilhelm Schloter und der Hausfrau Elisabeth Schloter in Baden-Baden geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in Baden-Baden und Aschaffenburg (1948 - 1953) und der Oberrealschule in Aschaffenburg (1953 - 1962) erhielt ich am 18. 7. 1962 das Reifezeugnis.

Das Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität in München (1962 - 1964 und 1970 - 1976) schloß ich am 30. 9. 1976 nach Ablegung der Diplom-Hauptprüfung (30. 10. 1975) und Beendigung meiner Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Beck (11/1975 - 9/1976) als Diplom-Chemiker ab.

Seit dem 1. 10. 1976 arbeite ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Beck an meiner Dissertation.